

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LARISSA TAVARES DE JESUS

**ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE SISTEMAS CONTENDO O
ÍON EURÓPIO TRIVALENTE.**

***SPECTROSCOPIC STUDY OF SYSTEM CONTAINING
EUROPIUM TRIVALENT ION.***



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LARISSA TAVARES DE JESUS

**ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE SISTEMAS CONTENDO O
ÍON EURÓPIO TRIVALENTE.**

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Química, da Universidade Federal de
Sergipe, para a obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire

Coorientador: Prof. Dr. Nivan Bezerra da Costa Júnior

***SPECTROSCOPIC STUDY OF SYSTEM CONTAINING
EUROPIUM TRIVALENT ION.***

*Master dissertation presented to the
Graduate Program in Chemistry of the
Federal University of Sergipe to obtain
MSc in Chemistry.*



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

J58e Jesus, Larissa Tavares de
Estudo espectroscópico de sistemas contendo o íon európio trivalente / Larissa Tavares de ; orientador Ricardo Oliveira Freire. - São Cristóvão, 2018.
84 f.; il.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, 2018.

1. Európio. 2. Ibuprofeno. 3. Compostos nitrogenados. 4. Luminescência. I. Freire, Ricardo Oliveira. II. Título.

CDU 546



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Larissa Tavares de Jesus apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 23/02/2018.

Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire
Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. José Diogo de Lisboa Dutra
Departamento de Química – UFS

Prof. Dr. Marcos Antônio Couto dos Santos
Departamento de Física - UFS

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo teórico para a investigação das propriedades espectroscópicas de complexos de európio trivalente. O estudo foi dividido em duas partes. Na primeira foi feito o estudo da eficiência luminescente de cinco complexos os quais tinham como ligantes β -dicetonas e pirazol, sendo que no pirazol foram realizadas modificações promovendo um aumento gradativo na quantidade de átomos de flúor na busca por sistemas com maior luminescência. Na segunda parte foi feito o estudo de elucidação estrutural e da eficiência luminescente de dois complexos de Eu^{3+} , os quais apresentavam como ligante a molécula de ibuprofeno e a metilbipiridina. A diferença entre os dois sistemas era que em um complexo o grupo metil da bipiridina estava na posição meta e no outro na posição para. Para isto, foram utilizadas metodologias semiempíricas, tais como os modelos *Sparkle*, o método INDO/S-CIS, a teoria de Judd-Ofelt e os modelos transferência de energia propostos por Malta e colaboradores. As teorias e modelos utilizados para tratar das propriedades espectroscópicas destes sistemas, estão implementados no pacote computacional LUMPAC – *Luminescence Package*, o qual foi utilizado neste estudo. Na primeira parte, fez-se uma avaliação dos modelos de cálculo da geometria do estado fundamental mais adequada para o estudo e a partir de comparações com estruturas cristalográficas o modelo que apresentou menor erro foi o *Sparkle*/PM3. A partir dos resultados obtidos, foi visto que a intensidade de luminescência dos complexos de Eu^{3+} aumenta quando as ligações C-H são substituídas por ligações C-F, e mais fortemente quando grupos CF_2 são adicionados. A extensão adicional no comprimento da cadeia fluorada diminui fortemente a taxa de decaimento não radiativo e aumenta a taxa de decaimento radiativo, aumentando dessa maneira a eficiência quântica do complexo. Os resultados obtidos teoricamente foram comparados com os resultados experimentais e apresentaram boa concordância. Na segunda parte do trabalho, não foi realizada avaliação de modelo de cálculo de geometria, por se tratar de sistemas que não apresentam estruturas cristalográficas determinadas. Assim, foi utilizado o modelo RM1 para otimização da geometria, por se tratar de um modelo recente que trata de maneira satisfatória sistemas lantanídicos. Os resultados obtidos não

apresentaram muita diferença, ou seja, a posição do grupo metil na posição *meta* ou *para* no ligante bipyridina não causa efeito considerável sobre o poliedro de coordenação. No entanto, apresentaram taxas de decaimento radiativo maiores do que as taxas de decaimento não radiativo e elevada eficiência quântica. Por fim, a boa concordância entre os resultados teóricos e os resultados experimentais é um forte indício que as estruturas propostas correspondem aos sistemas sintetizados.

Palavras-chave: Eu^{3+} , Ligantes β -dicetonados fluorados, Ibuprofeno, Ligantes Nitrogenados, Luminescência.

ABSTRACT

In this work a theoretical study was carried out to investigate the spectroscopic properties of trivalent europium complexes. The study was divided into two parts. The first one was the study of the luminescent efficiency of five complexes which had as ligands β -diketones and pyrazole. Pyrazole modifications were made promoting a gradual increase in the amount of fluorine atoms in the search for systems with greater luminescence. The second part was the study of structural elucidation and luminescent efficiency of two Eu^{3+} complexes, which showed as ligand the molecule of ibuprofen and methylbipyridine. The difference between the two systems was that in one complex the methyl group of bipyridine was in the meta position and in the other in the para position. Semiempirical methodologies such as the Sparkle models, the INDO/S-CIS method, the Judd-Ofelt theory and the energy transfer models proposed by Malta et al were used to certify this. The theories and models used to treat the spectroscopic properties of these systems are implemented in the LUMPAC - Luminescence Package, which was used in this study. In the first part, an evaluation of calculation models of the ground state geometry more suitable for the study and from comparisons with crystallographic structures the model that presented smaller error was the Sparkle/PM3. From the results obtained, it has been seen that the luminescence intensity of the Eu^{3+} complexes increases when the C-H bonds are replaced by C-F bonds, and more strongly when CF_2 groups are added. Further extension in the length of the fluorinated chain greatly decreases the rate of nonradiative decay and increases the rate of radiative decay, thereby increasing the quantum efficiency of the complex. The results obtained were theoretically compared with the experimental results and showed good agreement. In the second part of the work, no evaluation of the geometry calculation model was performed, since it is a system that does not have certain crystallographic structures. Thus, the RM1 model was used to optimize the geometry, since it is a recent model that satisfactorily treats lanthanide systems. The results obtained did not show much difference, that is, the position of the methyl group in the meta or para position in the bipyridine linker does not cause considerable effect on the coordination polyhedron. However, they presented higher radiative decay rates than the

rates of non-radiative decay and high quantum efficiency. Finally, the good agreement between the theoretical results and the experimental results is a strong indication that the proposed structures correspond to the synthesized systems.

Keywords: Eu^{3+} , Fluorinated β -diketonate Ligands, Nitrogen Ligands, Luminescence.

Sumário

1. INTRODUÇÃO, MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1. Introdução e motivação	1
1.2. Objetivos	3
1.2.1. Objetivo Geral	3
1.2.2. Objetivos Específicos	3
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1. Lantanídeos	4
2.2. Modelos de Campo Ligante	9
2.3. Luminescência	13
2.4. Métodos Teóricos	19
3. METODOLOGIA.....	23
3.1. Estudo teórico dos complexos β -dicetonados de Eu^{3+}	23
3.2. Estudo teórico dos complexos de Eu^{3+} coordenados ao ibuprofeno	24
3.3.1. Otimização da geometria do estado fundamental	27
3.3.2. Cálculo dos estados excitados	28
3.3.3. Cálculo dos parâmetros de intensidade	29
3.3.4. Cálculo das taxas de transferência e retro-transferência de energia.	30
3.3.5. Cálculo das taxas de emissão radiativas e não radiativas.	31
3.3.6. Cálculo da eficiência e rendimento quântico.....	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1. Estudo teórico dos complexos β -dicetonados de Eu^{3+}	33
4.1.1. Otimização da geometria	33
4.1.2. Cálculo dos parâmetros de intensidade	37
4.1.3. Cálculo das taxas de transferência e retro-transferência de energia e de emissão radiativa e não radiativa.....	40
4.2. Estudo teórico dos complexos de Eu^{3+} coordenados ao ibuprofeno.	45
4.2.1. Otimização da geometria	45
4.2.2. Espectros de emissão e parâmetros de intensidade	47
4.2.3. Cálculo das taxas de transferência e retro-transferência de energia, emissão radiativa e não radiativa.	50
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	53
5.1. CONCLUSÕES	53
5.2. PERSPECTIVAS	54
Referências.....	55
Anexos.....	65

Anexo 1: Trabalhos Publicados Vinculados à Dissertação	65
--	----

**“Nunca deixe que alguém te diga que não
pode fazer algo. Se você tem um sonho,
tem que protegê-lo. Se quer alguma coisa,
vá e lute por ela!”**

(Filme: A Procura da Felicidade)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela dádiva da vida e por ter escrito esta longa caminhada em meu destino.

À minha mãe, Conceição, por ter sido meu alicerce, me dado educação e incentivo ao longo de toda minha vida.

À Rafaela, muito obrigada por sempre ter me incentivado e por sempre acreditar que sou capaz.

Ao meu padrasto Elielson, por todo apoio e conselhos.

Aos meus avós maternos e paternos.

À minhas tias por sempre ter uma palavra de conforto nas horas difíceis.

A meu irmão Wilson e minhas primas Rosany e Akácia, sem esquecer do pequeno Lázaro que sempre me contagiou com sua alegria.

Aos amigos que ganhei na UFS, Elias, Renata e Vilma, em especial Elias por ter sempre suportado todo meu estresse e ansiedade.

Aos integrantes do Pople, especialmente Edna e Nailton que nunca mediram esforços para me ajudar.

Ao meu orientador, Professor Ricardo Freire, que sempre me orientou com toda paciência do mundo e me incentiva desde a graduação.

Aos professores Nivan Jr. e Diogo Lisboa por toda colaboração.

Ao grupo do professor Taydakov e do professor Lippy pela colaboração com o trabalho experimental.

Ao CNPq órgão financiador da minha bolsa.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Resumo cronológico da separação das terras (a) céricas e (b) ítricas	5
Figura 2 -	Tabela periódica com destaque aos elementos denominados de terras raras.....	6
Figura 3 -	Ilustração da natureza interna dos orbitais 4f.....	8
Figura 4-	Interação dos potenciais H_0 , H_C , H_{SO} e H_{CL} com os níveis de energia da configuração $4f^n$ do íon de lantanídeo.....	10
Figura 5-	Posição das cargas dos íons ligantes em relação ao íon lantanídeo.....	11
Figura 6-	Posição relativa da carga no modelo SOM.....	12
Figura 7-	Espectros de emissão de alguns complexos lantanídicos..	14
Figura 8-	Diagrama dos níveis energéticos dos lantanídeos trivalentes – estado fundamental e principal nível emissor.	15
Figura 9-	Diagrama de Jablonski mostrando os prováveis canais de decaimento do ligante.....	17
Figura 10-	a) Transferência de energia do S_1 para o 5D_4 , com retro-transferência para o estado T_1 do ligante, em b) não há a retro-transferência do 5D_4 para o estado T_1 e em c) Energia decai do S_1 para o T_1 , e deste a energia é transferida para o estado 5D_1 do íon.....	18
Figura 11-	Estrutura dos sistemas estudados em colaboração com o grupo do professor Taydakov.....	24
Figura 12-	Estrutura dos sistemas estudados em colaboração com o grupo do professor Marques.....	25
Figura 13-	Ilustração dos quatro módulos do LUMPAC.....	26
Figura 14-	Representação do mecanismo de transferência de energia para sistemas contendo o íon európio.....	31
Figura 15-	Sobreposição do complexo $Eu(B)_3Phen$ junto a estrutura cristalográfica.....	34
Figura 16-	Sobreposição do complexo $Eu(C)_3Phen$ junto a estrutura cristalográfica.....	34

Figura 17-	Geometria dos complexos $\text{Eu}(\text{A})_3\text{Phen}$, $\text{Eu}(\text{B})_3\text{Phen}$, $\text{Eu}(\text{C})_3\text{Phen}$, $\text{Eu}(\text{D})_3\text{Phen}$ e $\text{Eu}(\text{E})_3\text{Phen}$ calculados usando o método <i>Sparkle/PM3</i>	36
Figura 18-	Poliedro de coordenação dos complexos B e C obtidos teoricamente.....	37
Figura 19-	Espectros de emissão experimental dos complexos $\text{Eu}(\text{A})_3\text{Phen}$, $\text{Eu}(\text{B})_3\text{Phen}$, $\text{Eu}(\text{C})_3\text{Phen}$, $\text{Eu}(\text{D})_3\text{Phen}$ e $\text{Eu}(\text{E})_3\text{Phen}$	39
Figura 20-	Geometrias do estado fundamental dos complexos investigados obtidas com o modelo <i>Sparkle/PM3</i>	40
Figura 21-	Diagrama de nível de energia para os complexos estudados.....	42
Figura 22-	Geometria dos complexos $\text{Eu}_2(\text{lbf})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2$ (Complexo <i>PARA</i>) e do $\text{Eu}_2(\text{lbf})_6(5,5'\text{-dmbpy})_2$ (Complexo <i>META</i>), calculada usando o método <i>Sparkle/RM1</i>	46
Figura 23-	Modos de coordenação do grupo carboxilado do ibuprofeno na estrutura dos complexos Eu^{3+}	46
Figura 24-	Poliedro de coordenação do Complexo <i>PARA</i> com seus respectivos comprimentos de ligações.....	47
Figura 25-	Poliedro de coordenação do complexo <i>META</i> com seus respectivos comprimentos de ligações.....	47
Figura 26-	Espectro de emissão experimental dos Complexos <i>PARA</i> e <i>META</i>	48
Figura 27-	a) complexo sem ramificações no substituinte bipyridina com seus respectivos parâmetros de intensidade; e Influência da posição do grupo metil no ambiente de coordenação dos complexos b) <i>PARA</i> e c) <i>META</i>	50
Figura 28-	Diagrama de nível de energia para os complexos estudados.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Estrutura eletrônica dos lantanídeos e íons trivalentes.....	7
Tabela 2 -	Tipos de luminescência.....	13
Tabela 3 -	Cálculo do desvio médio quadrático (RMSD) para os cinco sistemas estudados.....	33
Tabela 4 -	Análise da exatidão estrutural das geometrias calculadas com os diferentes modelos semiempíricos baseado na razão D/C e no erro dos parâmetros de intensidade para os cinco sistemas estudados.....	35
Tabela 5 -	Parâmetros de Judd-Ofelt experimental (exp.) e calculado (calc.) considerando as geometrias <i>Sparkle</i> /PM3.....	38
Tabela 6 -	Energias dos estados de tripleto e singleto para os complexos A, B, C, D e E.....	40
Tabela 7 -	Condição de ressonância do estado de tripleto com os estados excitados 5D_1 e 5D_0 do íon Eu^{3+} para os sistemas estudados.....	42
Tabela 8 -	Valores obtidos no cálculo das taxas de transferência e retro-transferência de energia para os complexos A, B, C, D e E.....	43
Tabela 9 -	Taxas de decaimento radiativo (Arad) e não radiativo (Anrad), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (Q) experimental (exp.) e calculado (calc.) para os complexos de Eu^{3+}	46
Tabela 10 -	Parâmetros de Judd-Ofelt experimental (exp.) e calculado (calc.) considerando as geometrias <i>Sparkle</i> /RM1.....	48
Tabela 11 -	Energia dos estados tripleto, singleto e R_L para os complexos <i>PARA</i> e <i>META</i>	50
Tabela 12 -	Condição de ressonância do estado tripleto com os níveis excitados 5D_1 e 5D_0 do íon Eu^{3+} para os complexos <i>PARA</i> e <i>META</i>	51

Tabela 13 -	Valores para as taxas de transferência e retro-transferência de energia para os complexos <i>PARA</i> e <i>META</i>	52
Tabela 14 -	Taxas de decaimento radiativo (A_{rad}), não radiativo (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) experimental (exp.) e calculado (calc.) para os complexos de Eu^{3+}	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- LUMPAC – *Luminescence Package*
- TR – Terras Raras
- TC – Transferência de Carga
- LMCT – Transferência de Carga Ligante-Metal (do inglês, “*Ligand-to-Metal Charge Transfer*”)
- S₀ – Estado singlete fundamental
- S₁ – Estado singlete excitado
- T₁ – Estado tripleto
- TCL – Teoria do Campo Ligante
- TCC – Teoria do Campo Cristalino
- TOM – Teoria do Orbital Molecular
- PCEM – Modelo Eletrostático de Carga Pontual (do inglês, “*Ponctual Charge Eletrostatic Model*”)
- SOM – Modelo Simples do Recobrimento (do inglês, “*Simple Overlap Mode*”)
- DFT – Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, “*Density Functional Theory*”)
- HF – *Hartre-Fock*
- CNDO – *Complete Neglect of Differential Overlap*
- INDO – *Intermediate Neglect of Differential Overlap*
- INDO/S-CIS – *Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopic – Configuration Interaction Single*
- NNDO – *Neglect of Diatomic Differential Overlap*
- MINDO – *Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap*
- MINDO/1 – *Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap version 1*
- MINDO/2 – *Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap version 2*
- MINDO/3 – *Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap version 3*
- AM1 – *Austin Model 1*
- PM3 – *Parametric Method 3*

- PM6 – *Parametric Method 6*
- PM7 – *Parametric Method 7*
- RM1 – *Recife Model 1*
- CSD – *Cambridge Structural DataBase*
- RMSD – *Root Mean Square Deviation*
- PI – *Parâmetro de Intensidade*
- Ω_{λ} ($\lambda = 2, 4$ e 6) – *Parâmetros de Judd-Ofelt*
- R_L – *Distância entre os estados aceitadores e doadores de energia*
- A_{nrad} – *Taxa de emissão não radiativa*
- A_{rad} – *Taxa de emissão radiativa*
- τ – *Tempo de vida*
- q – *Rendimento quântico*
- η – *Eficiência quântica*
- ΔE – *Variação de energia do estado tripleto e níveis excitados do íon Eu^{3+}*
- TE – *Transferência de energia dos estados singleto e tripleto para os níveis excitados do íon Eu^{3+}*
- RTE – *Retro-Transferência de energia dos estados singleto e tripleto para os níveis excitados do íon Eu^{3+}*

1. INTRODUÇÃO, MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução e motivação

A crescente demanda de dispositivos optoeletrônicos altamente eficientes com baixo consumo de energia tem despertado o interesse de grupos de pesquisa para uma intensa investigação de novas fontes de materiais luminescentes [1,2].

Complexos de lantanídeo são materiais promissores com luminescência altamente eficiente, pois lantanídeos apresentam como característica longos tempos de vida dos estados excitados e espectro de emissão com linhas bastante estreitas e bem definidas [3,4]. Estes complexos apresentam um vasto campo de aplicação podendo abranger diversas áreas como: física, química e biomedicina [5-9].

No entanto, íons lantanídeos quando excitados diretamente apresentam baixa eficiência luminescente. Então, é necessário utilizar grupos ligantes para que possam funcionar como “antenas”, absorvendo energia e transferindo para o íon lantanídeo (processo conhecido por efeito antena). Neste processo, três fatores são responsáveis pela eficiência da luminescência: i) a intensidade de absorção dos ligantes; ii) a eficiência na transferência de energia ligante-metal e iii) a eficiência da emissão do metal [2,10,11].

As emissões do íon Eu^{3+} apresentam importantes aplicações comerciais no campo óptico. Ele emite na região do vermelho, suas principais transições são do tipo $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (J varia de 0 a 6) e apresentam espectros eletrônicos bastante simples, com bandas finas e bem definidas [12].

Este trabalho fundamenta-se em duas frutíferas cooperações entre o nosso grupo (*Pople Computational Chemistry Laboratory*) com: i) o grupo do Professor Ilja V. Taydakov do Instituto de Física da Academia Russa de Ciências e ii) o grupo do Professor Lippy Farias Marques do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Em 2011, Freire e colaboradores [13] publicaram um trabalho em que sugeriam que compostos contendo íons Eu^{3+} coordenados a ligantes do tipo β -dicetonas poderiam ser mais luminescentes se nas extremidades opostas das β -dicetonas houvesse grupos doadores e aceptores de elétrons. Ao ler esse trabalho o professor Taydakov contatou o professor Freire para saber a

possibilidade em realizar cálculos computacionais que direcionassem o processo de síntese de sistemas mais luminescentes.

Ao explicar, ao Prof. Taydakov, as limitações das ferramentas teóricas no processo de *design* de sistemas com maior luminescência, e conhecendo os sistemas com os quais ele trabalhava, idealizamos um estudo teórico-experimental onde em uma posição da β -dicetona o grupo seria praticamente mantido fixo e na posição oposta ocorreria um aumento gradativo no número de átomos de flúor, tornando o grupo cada vez mais acceptor (ou retirador) de elétrons. Com isso era esperado que houvesse um aumento na luminescência do sistema à medida que aumentava a força do grupo retirador de elétrons.

Em um trabalho posterior, em colaboração com o Prof. Lippy Marques da UERJ, foi realizado um estudo teórico envolvendo complexos de lantanídeos binucleares. Nosso grupo de pesquisa mantém uma frutífera colaboração com o grupo do Prof. Marques desde 2014, sendo que estas resultaram em trabalhos bastante produtivos [14-16].

Tendo em vista que o ibuprofeno é um fármaco antiinflamatório muito utilizado e apresenta estudo escasso na literatura, principalmente se tratando de mecanismo de transferência de energia, foi proposto o estudo de dois complexos de Eu^{3+} coordenados a seis moléculas de ibuprofeno e duas de dimetilbipiridina, sendo que em um complexo o grupo metil estava na posição meta e no outro na posição para da bipiridina.

Dessa maneira, foi investigada a influência da posição do grupo metil nas propriedades espectroscópicas como as taxas de transferência e retro-transferência de energia, decaimentos radiativo e não radiativo, parâmetros de intensidade, eficiência quântica e rendimento quântico, para que assim pudesse auxiliar na elucidação estrutural dos complexos obtidos experimentalmente, que é o objetivo principal dessa parte do trabalho.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo Geral

Modelar do processo de transferência de energia em complexos contendo o íon Eu^{3+} coordenado a ligantes do tipo β -dicetonas, de modo a avaliar o efeito do aumento do grupo fluorado na luminescência dos sistemas. Bem como suporte na elucidação estrutural e avaliação da luminescência de sistemas binucleares coordenados a ligantes do tipo ibuprofeno e dimetilbipiridina com o grupo metil nas posições *meta* e *para*.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Determinar teoricamente a geometria do estado fundamental dos complexos utilizando modelos semiempíricos;
- Calcular teoricamente os parâmetros de Judd-Ofelt e fazer comparação com os obtidos experimentalmente;
- Realizar o cálculo teórico dos estados excitados (singleto e tripleto) da parte ligante dos sistemas e calcular as taxas de transferência e retro-transferência ligante – metal;
- Determinar o rendimento quântico teoricamente e compara-lo com o obtido experimentalmente;
- Auxiliar na elucidação estrutural dos complexos obtidos experimentalmente.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

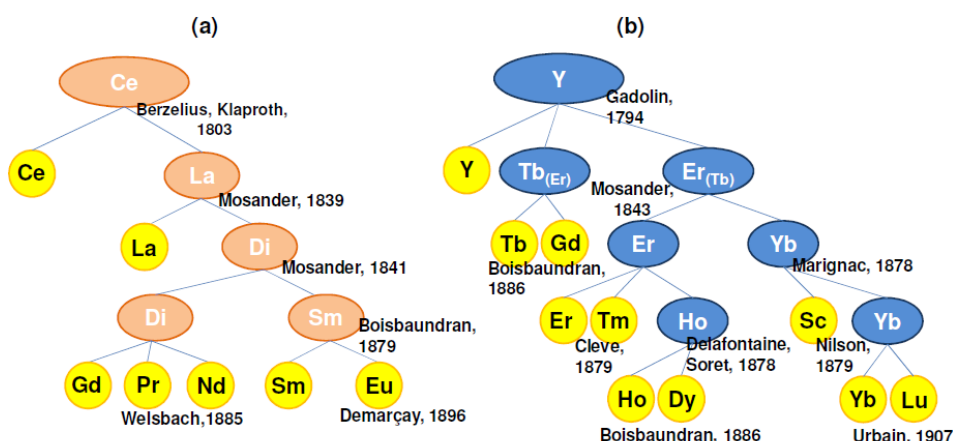
2.1. Lantanídeos

Em 1787, Carl Arrhenius descobriu um mineral chamado de iterbita, o qual, posteriormente passou a ser conhecido por gadolinita. Sete anos depois, a partir desse mineral, Johan Gadolin isolou um óxido de um mineral preto e pesado em Ytterby (Suécia) que foi nomeado de óxido de ytterbia e posteriormente batizado de *íttria*. Meio século depois, Mosander separou o óxido de ytterbia e nomeou em três frações: “*íttria*”, “*érbia*” e “*térbia*”. Em 1804, Berzelious e Hisinger isolou a céria (possivelmente óxido de cério) do mineral cerite [17,18].

Os elementos citados acima foram isolados na forma de óxido, pois quando fundidos se decompunham por eletrólise. Naquela época, óxidos eram chamados de “*terra*”, tais terras foram isoladas de um mineral que se pensava ser raro, por isso, ficaram conhecidos por “*Terras Raras*” (TR) [17,19].

A partir das frações separadas por Mosander, foi visto que na verdade a *íttria* era constituída de uma mistura de óxidos que passou a ser conhecida por terras ítricas, fazendo parte dessa classe os óxidos de ítrio e os lantanídeos pesados (Gd – 64 ao Lu – 71). O mesmo foi observado para a descoberta de Berzelious, o isolamento da céria era uma mistura de terras céricas que era composta pelos lantanídeos leves (La – 57 ao Eu – 63, com exceção do promécio, pois este não apresenta isótopo estável). A partir desses grupos, se deu a separação e identificação de novos elementos químicos na época, um resumo cronológico disso pode ser visualizado na Figura 1 [20].

Figura 1: Resumo cronológico da separação das terras (a) céricas e (b) ítricas.^[20]



A separação desses elementos foi difícil pelo fato de apresentarem grande similaridade e por serem encontrados misturados na natureza. Além disso, nessa época, a tecnologia era limitada, logo não existiam equipamentos adequados para a separação e caracterização das inúmeras misturas de TR. Então, algumas estratégias eram utilizadas para isolar tais elementos como: estudo da alcalinidade, reatividade e teste de chama, sendo que este último contribuiu consideravelmente para o esclarecimento de características desses elementos [21-25].

Atualmente, o grupo de elementos conhecidos por “*terras raras*” inclui além dos quinze íons lantanídeos (iniciada pelo lantânio, La – 57, indo até o lutécio, Lu – 71), os elementos escândio e ítrio (Figura 2).

Figura 2: Tabela periódica com destaque aos elementos denominados de terras raras. [20]

Sc	Terras Raras													
Y														
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

Com o passar do tempo, percebeu-se que o termo “*Terras Raras*” não é apropriado para tais elementos, pois eles apresentam natureza metálica (na época tal característica era desconhecida) e ocorre em abundância na crosta terrestre. Como exemplo, temos o cério, lantânio e neodímio que são mais abundantes do que cobalto, níquel e chumbo [26].

Na tabela periódica publicada por Mendeleev em 1869, a partir de informações da massa atômica que até então não eram confiáveis foram introduzidos apenas lantânio, cério, e o didímio (posteriormente percebeu-se que era uma mistura de Pr – 59 e Nd – 60). No período entre 1887 e 1915, Henry Moseley analisou os espectros de raios X dos elementos encontrados e deu definição ao que se dizia número atômico, e assim mostrou os elementos que compõe a serie lantanidica [27].

Os elementos químicos pertencentes ao grupo dos lantanídeos estão localizados no grupo 3 da tabela periódica. O estado de oxidação mais comum e mais estável é o trivalente (Ln^{3+}), existindo, no entanto, algumas exceções. podem ser encontrados, em alguns elementos, os estados: divalente (Ln^{2+}) e tetravalente (Ln^{4+}). [27,28]

Nos lantanídeos é observado dois tipos de configuração eletrônica, sendo energeticamente mais favorável o preenchimento gradual do orbital 4f (Tabela 1), então ela está subdividida em:

- $4f^{n-1} 6s^2 5d^1$ – para o La, Ce, Gd e Lu, onde $n = 1, 2, 8$ e 15 , respectivamente;
- $4f^n 6s^2$ – para os demais elementos, com $n = 3-7$ e $n = 9-14$. [26]

Tabela 1: Estrutura eletrônica dos lantanídeos e íons trivalentes. [29]

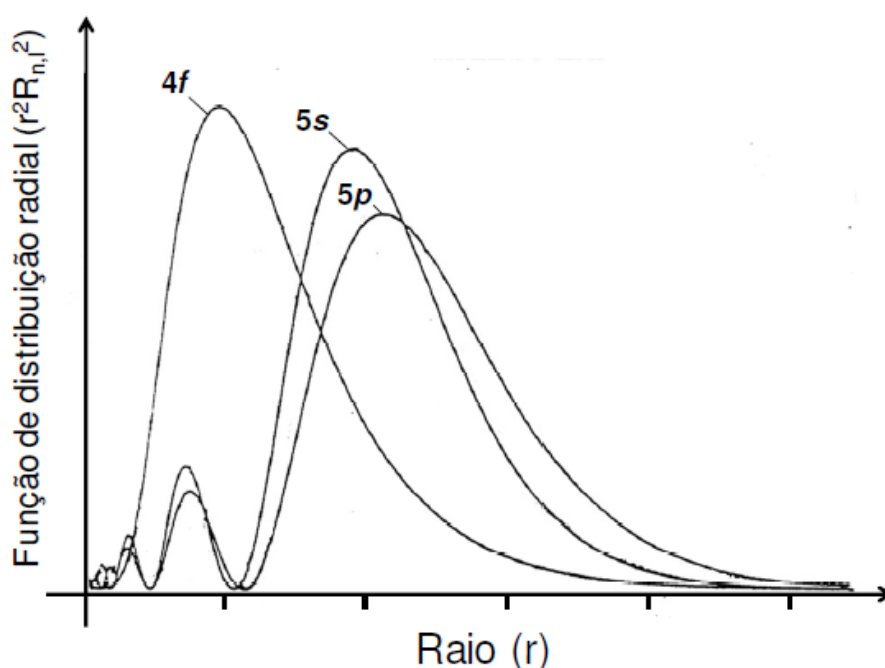
Elemento	Símbolo	Número atômico	Configuração Ln	Configuração Ln^{3+}	Raio iônico (pm)
Lantânio	La	57	$[Xe]6s^2 5d^1$	$[Xe]$	116,0
Cério	Ce	58	$[Xe]4f^1 6s^2 5d^1$	$[Xe]4f^1$	114,3
Praseodímio	Pr	59	$[Xe]4f^3 6s^2$	$[Xe]4f^2$	112,6
Neodímio	Nd	60	$[Xe]4f^4 6s^2$	$[Xe]4f^3$	110,9
Promécio	Pm	61	$[Xe]4f^5 6s^2$	$[Xe]4f^4$	109,3
Samário	Sm	62	$[Xe]4f^6 6s^2$	$[Xe]4f^5$	107,9
Európio	Eu	63	$[Xe]4f^7 6s^2$	$[Xe]4f^6$	106,6
Gadolínio	Gd	64	$[Xe]4f^7 6s^2 5d^1$	$[Xe]4f^7$	105,3
Térbio	Tb	65	$[Xe]4f^9 6s^2$	$[Xe]4f^8$	104,0
Disprósio	Dy	66	$[Xe]4f^{10} 6s^2$	$[Xe]4f^9$	102,7
Hólmio	Ho	67	$[Xe]4f^{11} 6s^2$	$[Xe]4f^{10}$	101,5
Érbio	Er	68	$[Xe]4f^{12} 6s^2$	$[Xe]4f^{11}$	100,4
Túlio	Tm	69	$[Xe]4f^{13} 6s^2$	$[Xe]4f^{12}$	99,4
Ítérbio	Yb	70	$[Xe]4f^{14} 6s^2$	$[Xe]4f^{12}$	98,5
Lutécio	Lu	71	$[Xe]4f^{14} 6s^2 5d^1$	$[Xe]4f^{14}$	97,7

Na formação dos íons, por serem predominantemente trivalentes, os elétrons são removidos dos orbitais 6s e 5d para o La, Ce, Gd e Lu, e dos orbitais 4f e 6s para os demais elementos. Dessa maneira, os íons lantanídeos (Ln^{3+}) ficam com configuração eletrônica $[Xe]4f^n$ ($n=1-14$), ver Tabela 1 [26].

Estes elementos apresentam raio iônico consideravelmente grande e podem acomodar mais de 6 átomos ligantes (sendo estes, os átomos diretamente ligados ao íon lantanídeo) em sua esfera de coordenação (geralmente de 8 a 9 átomos ligantes, porém, podem chegar a 12), isso dependerá das propriedades dos grupos doadores [30]. À medida que aumenta

o número atômico desses elementos, o raio iônico diminui (Tabela 1), pois mesmo o orbital 4f sendo de natureza interna (Figura 3), apresenta baixo poder de penetrabilidade, ou seja, menor blindagem que os orbitais s, p ou d, isso causa um aumento na repulsão intereletrônica. Dessa maneira, a carga nuclear efetiva sobre os elétrons mais externos (5s e 5p) é muito maior causando assim uma elevada atração destes com o núcleo, tal fenômeno é chamado de contração lantanídica [27,31,32].

Figura 3: Ilustração da natureza interna dos orbitais 4f [10].



Os lantanídeos são classificados como ácidos duros. Segundo a definição de Pearson são espécies que apresentam baixa eletronegatividade e tamanho pequeno. Tais elementos coordenam-se preferencialmente a bases duras (átomos pequenos e fortemente eletronegativos) como, por exemplo, oxigênio, nitrogênio e enxofre seguindo a ordem $O > N > S$ [33].

O campo de aplicações dos lantanídeos era bastante restrito na época de sua descoberta. Os primeiros relatos na indústria foram na fabricação de camisas de lampiões. Tempos depois, passaram a ser mais utilizados como, por exemplo, na produção de “mischmetal” que é a liga de lantanídeo mais longa da história [34].

Hoje esse quadro se inverteu e o campo de aplicações passou a ser bem vasto. De maneira geral, são exploradas as propriedades ópticas, magnéticas e redox de tais elementos. Dentre elas estão catálise automotiva, craqueamento de petróleo, ligas para baterias Ni-MH, cerâmicas de alta resistência, fabricação de lasers, materiais luminescentes, fabricação de lâmpadas fluorescentes, entre outros [35-40].

Os lantanídeos apresentam baixo coeficiente de absorvidade e por isso a excitação direta é pouco eficiente. No entanto, quando coordenados a ligantes orgânicos apropriados esse quadro se inverte, pois estes atuam como eficientes sensibilizadores de luminescência [41,42]. Os espectros de emissão dos complexos de lantanídeo apresentam linhas estreitas e bem definidas, tal fato é atribuído a blindagem exercida sobre os elétrons 4f pelos elétrons das camadas 5s e 5p mais externos e aos efeitos de campo ligante [3].

2.2. Modelos de Campo Ligante

A teoria do campo ligante (TCL) foi proposta por J.S. Griffith e L.E. Orgel em 1957 [43] a partir da combinação das ideias da teoria do campo cristalino (TCC), introduzida por Bethe em 1929 [44], e da teoria dos orbitais moleculares (TOM). Devido à complexidade de cálculos envolvendo orbitais 4f, a TCL foi criada com o intuito de prever as propriedades espectroscópicas desse tipo de compostos [45]. Em espécies hidrogenóides, o Hamiltoniano (H_0) é dado pela soma das energias cinética do elétron e potencial atrativa elétron-núcleo (Equação 2.1). Este Hamiltoniano está relacionado à configuração eletrônica e depende apenas dos números quânticos principal e azimutal [46].

$$H_0 = E_{cin} + E_{pot} \quad \text{Eq. (2.1)}$$

Tratando-se de espécies polieletrônicas, a energia potencial repulsiva elétron-elétron (H_c) é outra interação que deve ser considerada. Ela remove a degenerescência da configuração e aqui os termos gerados (^{2S+1}L) são separados por energias da ordem de 10^4 cm^{-1} . O novo Hamiltoniano (H) passa a ser [46]:

$$H = H_0 + H_c \quad \text{Eq. (2.2)}$$

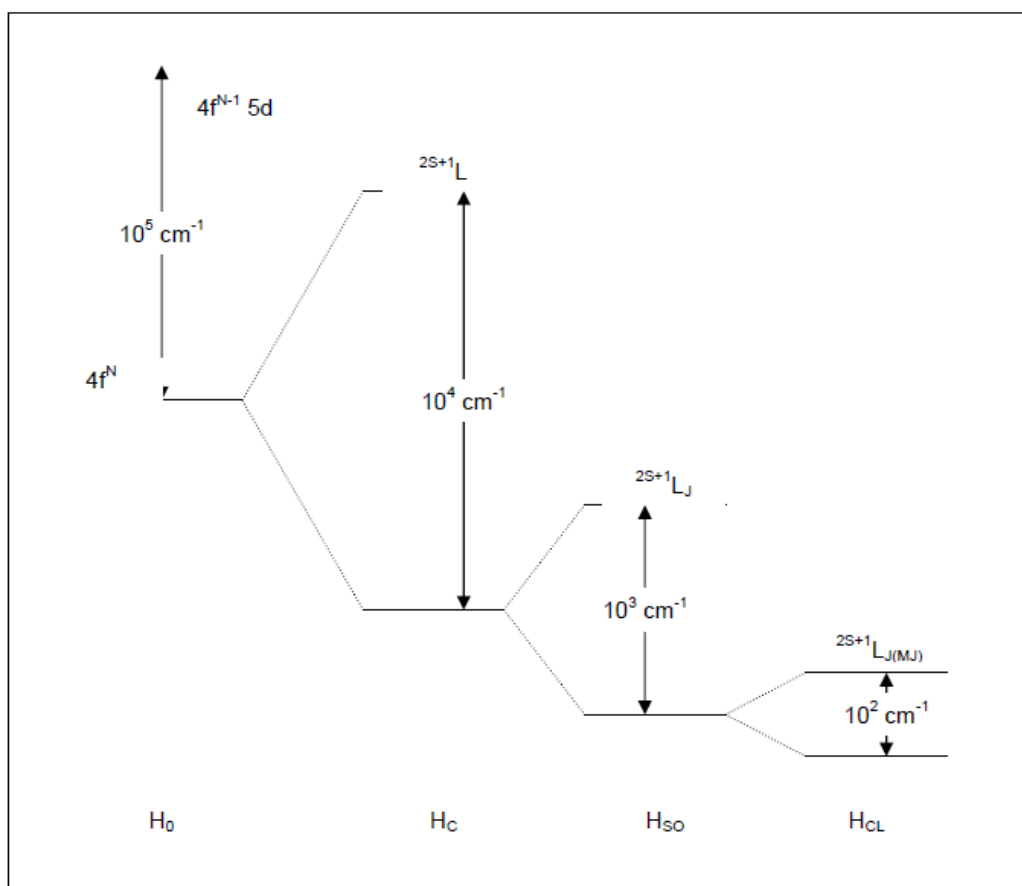
Para lantanídeos e actinídeos, onde a interação spin-orbita é relevante, tem-se que o Hamiltoniano do íon lantanídeo livre (H_{IL}) é dado por [46,47]:

$$H_{IL} = H_0 + H_c + H_{so} \quad \text{Eq. (2.3)}$$

Sendo H_{SO} , o termo de acoplamento spin-órbita. Esse efeito remove a degenerescência dos níveis ^{2S+1}L a partir das componentes J , resultando em diferentes $^{2S+1}L_J$ que são separados por uma energia da ordem de 10^3 cm^{-1} [17,46,47].

Quando um íon lantanídeo está coordenado a um ou mais ligantes, o ambiente químico (efeito do campo ligante) é modificado e como consequência alteração na simetria, removendo assim a degenerescência do termo $^{2S+1}L_J$. Isso faz com que seja adicionado ao Hamiltoniano do íon livre um novo termo correspondente à perturbação do campo ligante (H_{CL}), normalmente são separados por uma energia da ordem de 10^2 cm^{-1} e levam a formação dos níveis chamados de níveis Stark. Na Figura 4 são mostrados os principais potenciais de perturbação dentro de uma configuração $4f^n$ [10,46].

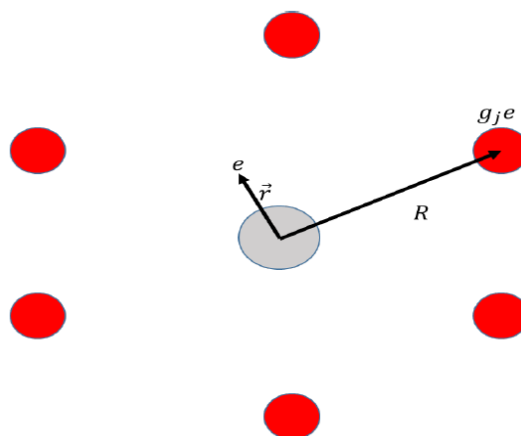
Figura 4: Interação dos potenciais H_0 , H_c , H_{SO} e H_{CL} com os níveis de energia da configuração $4f^n$ do íon de lantanídeo. [46]



A fundamentação teórica para os primeiros sistemas luminescentes começou a ser desenvolvida no final da década de 20. Com o modelo eletrostático das cargas pontuais (PCEM), Beth estabeleceu a ordem de grandeza do campo cristalino sobre os níveis de energia dos orbitais 4d e 4f. [44]. Em 1937, Van Vleck atribuiu linhas espectrais para as transições inter-configuracionais 4f as quais foram classificadas como dipolo elétrico, dipolo magnético e quadrupolo magnético [48]. Anos depois, Broer e colaboradores demonstraram, através de cálculos, que o dipolo elétrico poderia ser suficientemente forte para combinar as intensidades experimentais. Esses trabalhos foram fontes inspiradoras para que Judd e Ofelt [49,50], de maneira independente, publicassem estudos a respeito das transições entre níveis da configuração 4f em lantanídeos [49-51].

O modelo eletrostático das cargas pontuais PCEM (*Point Charge Electrostatic Model*) considera que o potencial elétrico na posição do íon central é gerado pela colaboração dos potenciais individuais dos ligantes. As cargas estão situadas exatamente onde se encontram os ligantes, sendo suas intensidades iguais a valência destes íons e por este motivo a ligação entre um dado íon lantanídeo e os íons ligantes é dita como iônica. A Figura 5 apresenta as posições e as cargas no modelo PCEM do íon ligante em torno do íon lantanídeo, onde g_j representa o fator de carga, e a carga elementar do elétron e R a distância entre o íon lantanídeo e o átomo ligante [52].

Figura 5: Posição das cargas dos íons ligantes em relação ao íon lantanídeo.



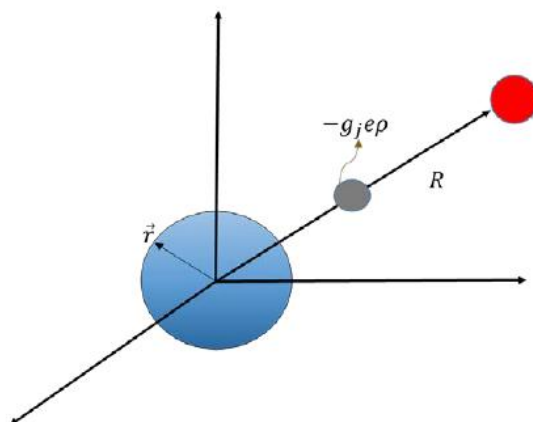
No entanto esse modelo apresenta algumas limitações, geralmente propondo aproximações com limitações e, dessa forma, apresentando discrepância na reprodução dos dados experimentais dos parâmetros e força do campo cristalino como também nos desdobramentos dos níveis de energia 7F_1 e 5D_1 [53,54].

No intuito de obter resultados teóricos mais precisos, em 1982, Prof. Oscar Malta propôs um novo modelo denominado de Modelo Simples de Recobrimento, SOM (*Simple Overlap Model*). Para o desenvolvimento deste, Malta levou em conta alguns fatores que não eram pertinentes no PCEM [54].

No modelo simples de recobrimento a presença de um ambiente químico faz com que a energia potencial dos elétrons 4f seja produzida pela carga efetiva que se encontra no intermédio da ligação íon lantanídeo-átomo ligante. Nesse caso, a distância de recobrimento depende dos íons envolvidos e o módulo da carga efetiva não será obrigatoriamente igual à valência dos íons ligantes [54].

A densidade dessas cargas é igual à $-g_j\rho_j e$, onde g_j é o fator de carga, ρ_j refere-se ao termo recobrimento dos orbitais entre o íon lantanídeo e o átomo ligante, é ele que garante que a carga efetiva não será igual à valência dos íons, e é a carga elementar do elétron como ilustra a figura 6 [54].

Figura 6: Posição relativa da carga no modelo SOM.



Como pode ser visto na Figura 6, a posição da carga não é mais R e agora será determinada por $R/2\beta_j$, sendo β um fator de correção e sua introdução na fórmula mostra que a posição verdadeira não é $R/2$. Uma expressão aproximada para β_j é [55]:

$$\beta_j = \frac{1}{1 \pm \rho_j} \quad \text{Eq. (2.4)}$$

O termo recobrimento dos orbitais ρ_j é positivo quando o fator de correção está deslocado em direção ao ligante. Segundo Malta, o sinal positivo é utilizado quando o átomo ligante é um oxigênio e o sinal negativo quando o átomo ligante é um cloro. O recobrimento entre o orbital 4f e o orbital de valência do ligante, é calculado por [55]:

$$\rho_j = \rho_0 \left(\frac{R_0}{R_j} \right)^n \quad \text{Eq. (2.5)}$$

R_0 é a menor distância metal-ligante, ρ_0 é uma constante (igual a 0,05 em lantanídeos) que representa o recobrimento máximo das funções de onda dos elétrons dos íons lantanídeos com os elétrons dos átomos ligantes e $n = 3,5$, sendo este um valor determinado experimentalmente [55].

2.3. Luminescência

Desde os primórdios há histórias sobre joias e pedras luminosas, sendo que, na maioria dos casos, esta luminosidade era uma reflexão da luz e não uma emissão. Os fenômenos que não necessitavam somente do aumento da temperatura para ocorrer foram denominados de luminescência. Este termo foi utilizado pela primeira vez por Wiedemannem 1888 [56].

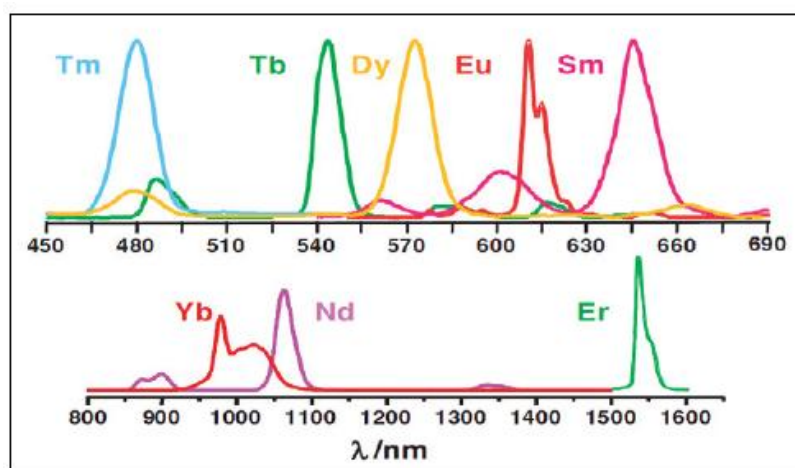
Posteriormente, pode-se perceber que a luminosidade podia ser classificada em diferentes tipos sendo caracterizada pelo seu modo de excitação (Tabela 2) [57-59].

Tabela 2: Tipos de luminescência.

Tipo	Modo de Excitação
Termoluminescência	Aquecimento da amostra
Eletroluminescência	Campo elétrico
Quimioluminescência	Reação química
Triboluminescência	Fricção e forças eletrostáticas
Sonoluminescência	Ultrasom
Fotoluminescência	Absorção de luz

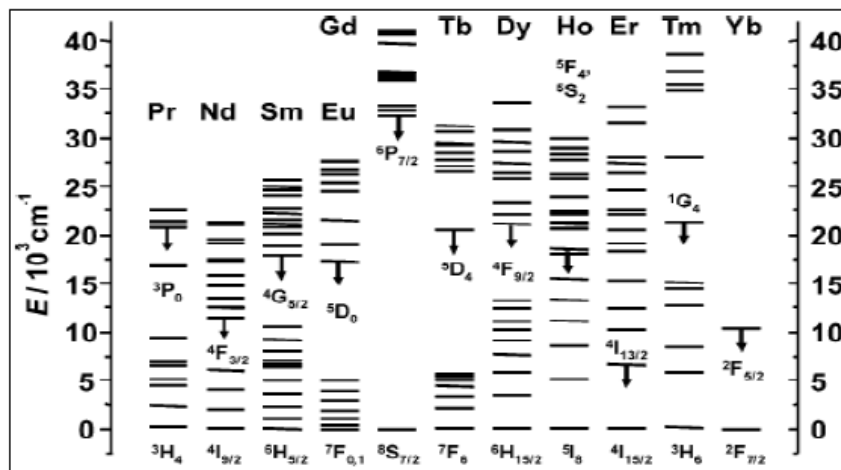
Como já foi mencionado, nos lantanídeos os elétrons da camada 4f são fortemente blindados pelas camadas externas 5s e 5p, isso faz com que eles não sintam a influência do campo cristalino de seus ligantes. Além disso, a configuração eletrônica $4f^n$ (com 'n' variando de 0 a 14) gera uma variedade de níveis eletrônicos, isso pode proporcionar emissões na região do infravermelho (Yb^{3+} , Nd^{3+} e Er^{3+}), do visível (Sm^{3+} - laranja, Eu^{3+} - vermelho, Dy^{3+} - amarelo, Tb^{3+} - verde e Tm^{3+} - azul) (Figura 7) e do ultravioleta (Gd^{3+}) [58,60,61].

Figura 7: Espectros de emissão de alguns complexos lantanídicos [62].



A maioria dos íons lantanídeos são luminescentes, no entanto, alguns emitem mais que outros. Dois dos principais fatores que determinam esta propriedade são as taxas de emissão radiativa e não radiativa. A luminescência torna-se mais eficiente quanto maiores são as taxas radiativas e menores são as taxas não radiativas. Na Figura 8 é mostrado o estado fundamental e o nível emissor dos íons lantanídeos trivalentes [58,60,61,63].

Figura 8: Diagrama dos níveis energéticos dos lantanídeos trivalentes – estado fundamental e principal nível emissor [10].



A luminescência dos íons lantanídeos pode ser classificada em quatro grupos. O primeiro deles é formado pelos íons que apresentam fraca luminescência na região do visível e/ou infravermelho, por conta, principalmente, da pequena diferença de energia entre seus níveis eletrônicos favorecendo, dessa maneira, as transições não radiativas, os íons que compõem esse primeiro grupo são Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} . O segundo grupo é formado pelos íons que apresentam forte luminescência na região do visível, isso acontece devido à grande diferença de energia entre os estados fundamental e excitado, além do que o estado excitado do lantanídeo está situado abaixo do estado tripleto do ligante, fazem parte desse grupo os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} . O terceiro grupo é formado pelos íons La^{3+} e Lu^{3+} que não apresentam luminescência. O La^{3+} por apresentar o orbital f vazio e o Lu^{3+} por apresentar este mesmo orbital totalmente preenchido. O quarto grupo é formado apenas pelo íon Gd^{3+} que apresenta energia do estado emissor muito superior a seu estado fundamental, assim, apresenta luminescência apenas na região do ultravioleta [64].

Podem ser observados três tipos de transições nos compostos de lantanídeo trivalente, sendo elas: transições de transferência de carga (TC), transições interconfiguracionais $4f^n - 4f^{n-1} 5d^1$ e transições intraconfiguracionais $4f^n - 4f^n$ [65].

As transições do tipo TC podem ocorrer para todos os íons lantanídeos, pois ocorre a transição de um elétron que está situado no orbital do ligante para um orbital de caráter metálico (LMCT), são permitidas por regra de paridade de Laporte gerando absorções e emissões muito intensas apresentando levando a espectros com bandas muito alargadas e de difícil interpretação. Esse tipo de transição apresenta faixas espectrais na região do ultravioleta (UV) e ultravioleta de vácuo (VUV) [57].

As transições do tipo interconfiguracionais $4f^n - 4f^{n-1}5d^1$ também apresentam faixas espectrais na região do UV e VUV e espectros com grande dificuldade de interpretação, pois também apresentam bandas intensas e alargadas, além disso, este tipo de transição possui curto tempo de vida [57].

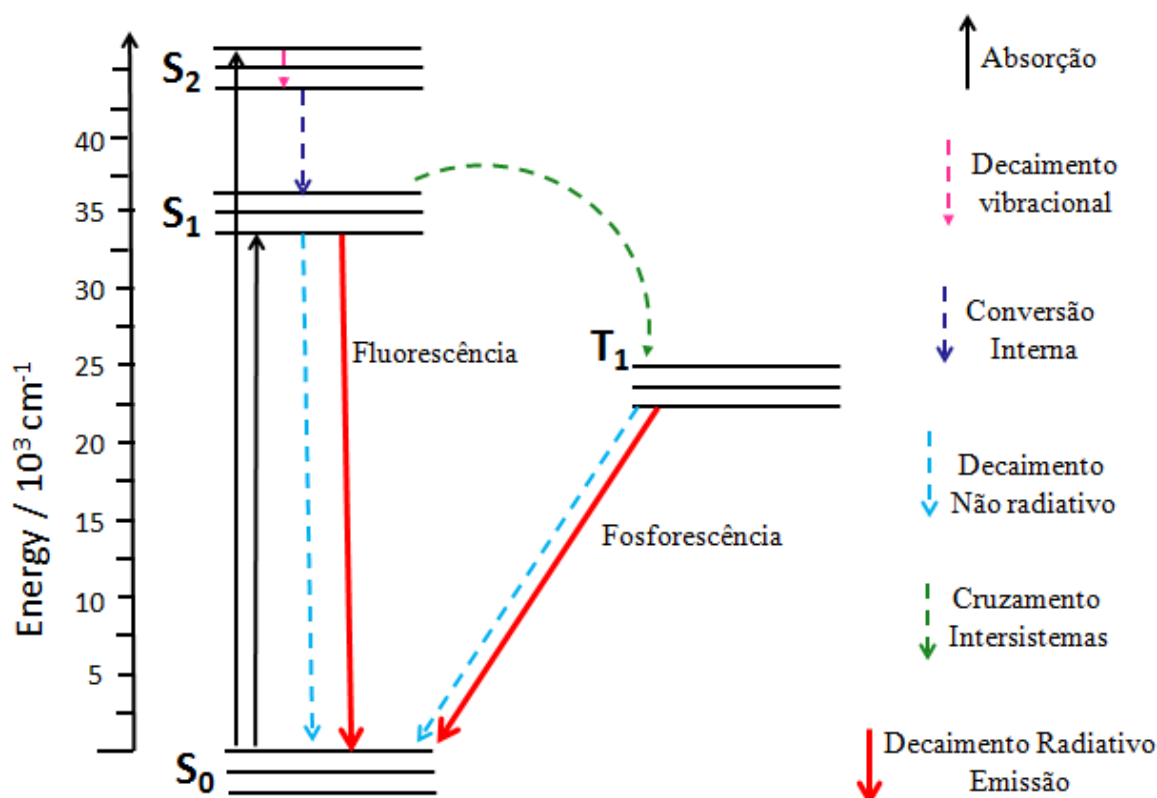
Por outro lado, as transições intraconfiguracionais $4f^n - 4f^n$ não são permitidas pela regra de seleção de Laporte e como consequência proibidas por dipolo elétrico. No entanto, a influência do campo ligante torna essa transição parcialmente permitida e passa a ser denominada de transições de dipolo elétrico induzido ou forçado, sendo esta altamente sensível a pequenas mudanças no ambiente químico do lantanídeo e são as transições observáveis nos íons lantanídeos. Esse tipo de transição apresenta espectros de emissão com bandas finas e bem definidas, e ainda longos tempos de vida [57,3,4].

Os íons lantanídeos por apresentarem transições eletrônicas proibidas pelas regras de Laporte apresentam baixo coeficiente de absortividade e por consequência não apresentam luminescência eficiente. Em 1942, Weissman observou o processo de transferência de energia em complexos de Eu^{3+} com ligantes β -dicetonados notando que a excitação do complexo na banda de excitação do ligante a intensidade da luminescência era maior. A este processo foi dado o nome de “efeito antena”, pois os ligantes orgânicos atuam como antenas [43]. Ele pode ser dividido em 3 etapas:

- i) Absorção da luz pelos ligantes orgânicos, que populam seus níveis eletrônicos mais excitados;
- ii) Transferência de energia, através de processos não radiativos, dos níveis eletrônicos excitados dos ligantes orgânicos para os níveis $4f$ dos lantanídeos; e
- iii) Emissão de luz visível quando existir decaimento radiativo dos níveis excitados para o fundamental do íon lantanídeo [43].

Quando a espécie química é excitada para um nível eletrônico de maior energia, podem existir alguns tipos de mecanismos para que a espécie química retorne ao estado de menor energia. Esses mecanismos podem ser visualizados a partir de um Diagrama de Jablonski (Figura 9). [43]

Figura 9: Diagrama de Jablonski mostrando os prováveis canais de decaimento do ligante.



Inicialmente a absorção de energia promove excitação eletrônica do estado fundamental (S_0) para um estado eletrônico excitado (S_1 , S_2). Geralmente, após isto, ocorre relaxação vibracional e/ou conversão interna até o nível de menor energia de S_1 [66]. No nível S_1 podem ocorrer alguns processos:

- i) Decaimento não radiativo para o estado fundamental (S_0);
- ii) Cruzamento intersistema para o estado tripleto (T_1);
- iii) Decaimento radiativo para o estado fundamental (S_0) com emissão de fluorescência;

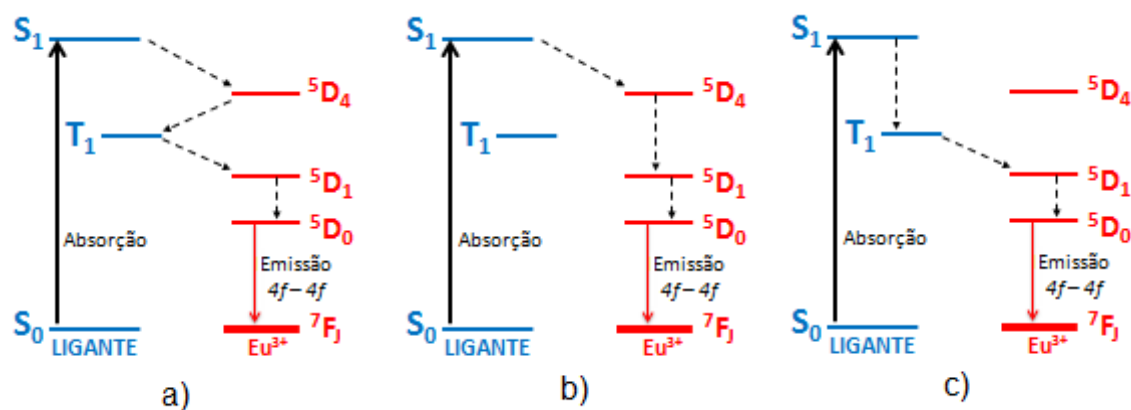
No estado tripleto podem ocorrer dois processos:

- i) Decaimento não radiativo para o estado fundamental S_0 não sendo observada emissão;
- ii) Decaimento radiativo para o estado fundamental S_0 com emissão de fosforescência.

É importante ressaltar que os processos que envolvem estados eletrônicos com mesma multiplicidade são sempre permitidos e processos que envolvem estados eletrônicos com multiplicidades diferentes são sempre proibidos. Assim, o fenômeno de fluorescência é decorrente de processo permitido e apresenta maior energia, por consequência menor comprimento de onda e menor tempo de vida. Para o fenômeno de fosforescência é observado o contrário, apresentam menor energia, logo maior comprimento de onda e maior tempo de vida [67].

A Figura 10 mostra os principais canais de transferência de energia em complexos Eu^{3+} .

Figura 10: a) Transferência de energia do S_1 para o 5D_4 , com retro-transferência para o estado T_1 do ligante, em b) não há a retro-transferência do 5D_4 para o estado T_1 e em c) Energia decai do S_1 para o T_1 , e deste a energia é transferida para o estado 5D_1 do íon.



Na Figura 10 a) o processo é iniciado com o estado singlete excitado (S_1) do ligante transferindo energia de forma não radiativa para um estado excitado 5D_4 de maior energia do íon Eu^{3+} . Este retro-transfere para o estado tripleto (T_1) do ligante. Posteriormente, do estado T_1 a energia é transferida para os níveis excitados 5D_1 e 5D_0 do íon lantanídeo, que apresentam menor

energia, e então decaem radiativamente para o estado fundamental com emissão característica do íon lantanídeo.

Na Figura 10 b) o processo é iniciado da mesma forma, com o estado singleto excitado do ligante transferindo energia de forma não radiativa para um estado excitado 5D_4 de maior energia do íon Eu^{3+} . No entanto, deste nível ocorrem decaimentos não radiativos para os níveis excitados 5D_1 e 5D_0 do íon lantanídeo, para que do nível de menor energia (nível emissor) ocorra decaimento radiativo para o estado fundamental com emissão.

Na Figura 10 c) do estado S_1 ocorre decaimento não radiativo para o estado T_1 , que em seguida transfere energia para os níveis 5D_1 e 5D_0 do íon lantanídeo. Do nível emissor ocorre decaimento radiativo para o estado fundamental com emissão.

Vale a pena ressaltar que para popular um nível emissor de um íon Ln^{3+} é de suma importância que o estado tripleto do ligante orgânico esteja localizado próximo do nível emissor, no entanto, deve estar um pouco acima para que a retro-transferência não seja favorecida [68].

É visto que complexos que apresenta a água como ligante apresentam eficiência de luminescência reduzida por conta das oscilações O – H. Es fato acontece, pois, os níveis vibracionais dos osciladores O – H se encontram em energias próximas do nível emissor do íon lantanídeo. Dessa maneira, ao invés de decair radiativamente do nível emissor para o nível fundamental do lantanídeo, decai não radiativamente do nível emissor para os níveis vibracionais da água [69,70]. Nesse sentido, para aumentar a eficiência da luminescência é necessário diminuir perdas de energia em processos não radiativos e para isto podem ser usados ligantes β -dicetonados, carboxilatos, fosfonatos e até ligantes com nitrogênio, pois eles atendem aos requisitos e reduzem o efeito de supressão (diminuição da intensidade de luminescência) [33].

2.4. Métodos Teóricos

O termo “química computacional” pode ter como definição simples e concisa o uso da tecnologia digital para a resolução rápida e eficiente de

equações matemáticas complexas, sendo que estas definem uma determinada teoria ou um modelo [71].

A evolução na capacidade de processamento dos computadores nos últimos 50 anos contribuiu significativamente para que a química teórica se tornasse uma importante ferramenta para auxiliar químicos experimentais nos mais diferentes estudos e atualmente ela apresenta uma grande variedade de métodos para o cálculo de propriedades de interesse tecnológico [72].

Grande parte da metodologia utilizada nas pesquisas exige resolução de equações bastante complexas, as quais são resolvidas de maneira mais rápida e eficiente por computadores com alta capacidade de processamento. Dentre as metodologias disponíveis temos os métodos clássicos que são fundamentados na mecânica clássica e os métodos quânticos que são fundamentados na mecânica quântica [73].

Na metodologia clássica a interação entre os componentes de um determinado sistema é tratada classicamente utilizando artifícios da mecânica clássica. Com o avanço computacional, tal metodologia vem sendo utilizada em diversos estudos como dinâmica de proteínas, fenômenos de superfícies, planejamentos racionais de fármacos, entre outros. Por outro lado, os métodos baseados na mecânica quântica têm como ponto de partida a resolução da equação de Schroedinger viabilizando a obtenção de dados sobre geometria molecular, espectros eletrônicos, infravermelho, entre outros [74].

A química quântica é utilizada na solução de problemas nas variadas áreas da química, tem-se como exemplo: na físico-química, a aplicação na interpretação e entendimento de espectros moleculares e forças intermoleculares como também no cálculo de propriedades termodinâmicas; na química orgânica, pode ser usada na investigação de mecanismos de reação ou determinar a estabilidade relativa de moléculas; na química analítica, compreensão de métodos espectroscópicos; e na inorgânica, aplica-se a teoria do campo ligante para explicar as propriedades de compostos de coordenação [55,75]. Dentre os métodos quânticos, tem-se: os métodos *ab-initio*, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e os métodos semiempíricos.

Os métodos *ab-initio* apresentam, em geral, resultados quantitativos relativamente mais exatos, no entanto, essa metodologia apresenta um

elevado custo computacional estando, dessa maneira, restrito ao tratamento de moléculas pequenas, que apresentem poucos átomos [73,76].

A teoria do funcional da densidade parte da premissa de que a energia de uma molécula pode ser determinada a partir da densidade de elétrons em vez da função de onda como ocorre nos métodos Hartree-Fock (HF). Nessa teoria a densidade eletrônica é expressa como uma combinação linear de funções base, em forma matemática similar aos orbitais HF. Comparando aos métodos *ab-initio*, a DFT apresenta melhor custo computacional. Contudo, para sistemas com moléculas muito grandes ainda é um tempo elevado [73,77].

Os métodos semiempíricos são estabelecidos com a mesma estrutura matemática que um método HF, no entanto, um método semiempírico é parametrizado, isso o simplifica e acelera a obtenção dos resultados, sendo estes de boa qualidade (dependendo da parametrização do método). Apresentam também, eficiência por necessitar de pouca memória computacional e são capazes de tratar sistemas contendo milhares de átomos. No entanto, ainda não apresentam a exatidão desejada para a previsão de algumas propriedades moleculares, até porque os métodos teóricos apresentam limites da mesma forma que qualquer técnica experimental [73,78].

Inicialmente os métodos semiempíricos foram criados para tratar sistemas quânticos onde apenas os elétrons π eram considerados [79]. Na década de 60, foi proposto por Pople e colaboradores, novos métodos que utilizavam diferentes aproximações – CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*) [80], INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*) [81] e NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*) [82] – cada um com diferentes níveis de aproximações integrais, no qual todos os elétrons de valência eram levados em consideração [83].

Com base no esforço de J. Pople na busca por métodos que viessem produzir maior exatidão na previsão de propriedades de sistemas moleculares, grandes avanços foram obtidos. Estes fizeram com que Dewar e colaboradores se empenhassem em desenvolver novos métodos que fossem capazes de calcular propriedades como: energia de ligação e calor de formação experimental, o que até então não era preocupação de Pople, pois ele procurava desenvolver métodos capazes de reproduzir resultados obtidos por cálculos *ab initio*. Assim, surgiu o MINDO/1 (*Modified Intermediate Neglect of*

Differential Overlap Version 1) [84], baseado nas aproximações INDO, e tempos depois duas novas versões o MINDO/2 [85] e o MINDO/3 [86].

Não satisfeito com os resultados que vinham sendo obtidos, Dewar e colaboradores elaboraram um novo método, o MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*) [87], sendo este baseado nas aproximações NDDO o que conferiu maior robustez ao método. Ainda nessa proposta, busca de melhorias no método, Dewar e colaboradores elaboraram o modelo AM1 (*Austin Model 1*) [88], o qual apresentava melhoras no cálculo da energia de ativação. Ou seja, o método MNDO foi o ponto de partida para os métodos semiempíricos mais modernos existentes.

Alguns dos métodos semiempíricos mais utilizados atualmente são: *Austin Model1* (AM1) [88], *Parametric Method 3* (PM3) [89], *Parametric Method 6* (PM6) [90], *Recife Model 1* (RM1) [78] e *Parametric Method 7* (PM7) [91].

Dentro da ideia dos métodos semiempíricos foi desenvolvido o modelo *Sparkle* que tem por objetivo tratar o íon lantanídeo e a interação deste com os átomos diretamente coordenados a ele. O modelo *Sparkle* assume que os orbitais 4f do íon lantanídeo não tem contribuição significativa na ligação entre os átomos da primeira esfera de coordenação de ligantes orgânicos volumosos e o íon lantanídeo. Dessa maneira, a pequena sobreposição dos orbitais do íon lantanídeo com os orbitais do ligante gera ao composto um caráter essencialmente eletrostático, onde o íon lantanídeo corresponde a uma carga pontual 3+ [91-93].

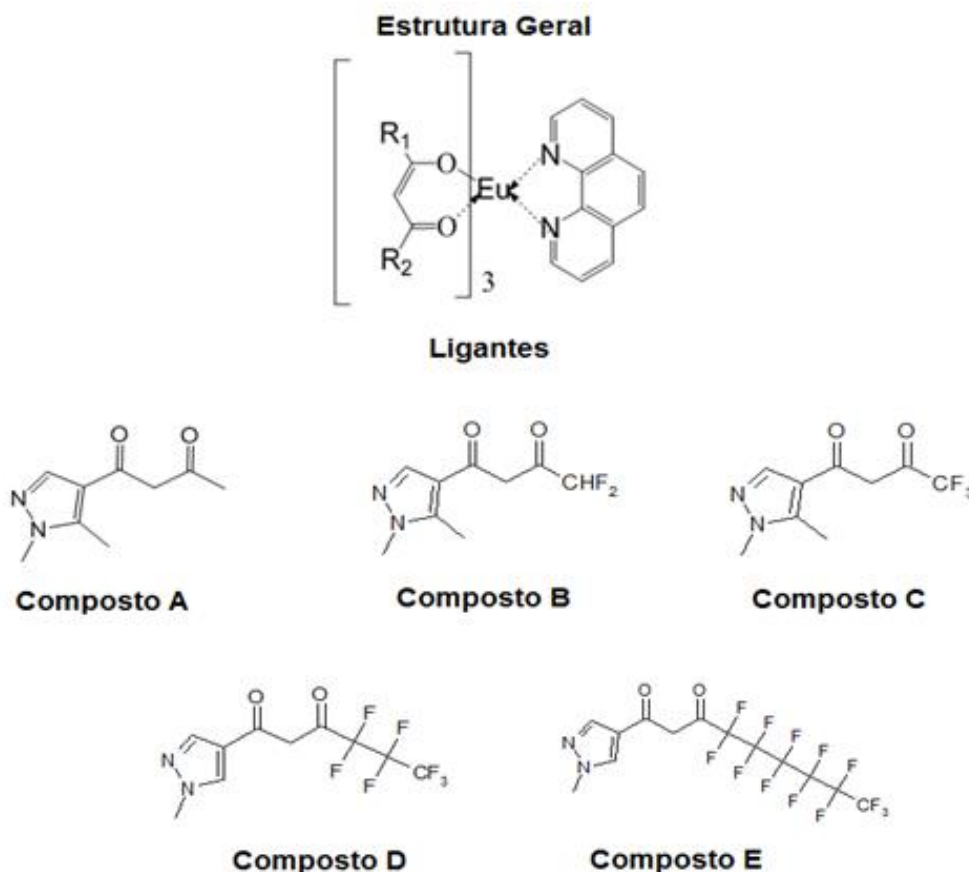
3. METODOLOGIA

Como mencionado na parte introdutória desta dissertação, este trabalho é fruto de duas colaborações distintas. A primeira é reportada no tópico 3.1, sendo esta realizada com o professor Ilja Taydakov do Instituto da Academia Russa de Ciências. A segunda é reportada no tópico 3.2, agora com o professor Lippy Farias da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

3.1. Estudo teórico dos complexos β -dicetonados de Eu^{3+}

No trabalho de cooperação com o professor Taydakov foi feito o estudo luminescente de cinco complexos (Figura 11). Os complexos apresentam um íon Eu^{3+} coordenado a um grupo fenantrolina e a três β -dicetonas, sendo que estas apresentam grupos R1 e R2 distintos. O grupo R1 é representado pelo grupo pirazol, mono ou dissustituído e o grupo R2 que inicialmente é o grupo CH_3 (Composto A), e em seguida têm seus átomos de hidrogênio gradativamente substituídos por átomos de flúor (Compostos B e C), posteriormente a cadeia foi aumentada com adição de grupos CF_2 (Compostos D e E).

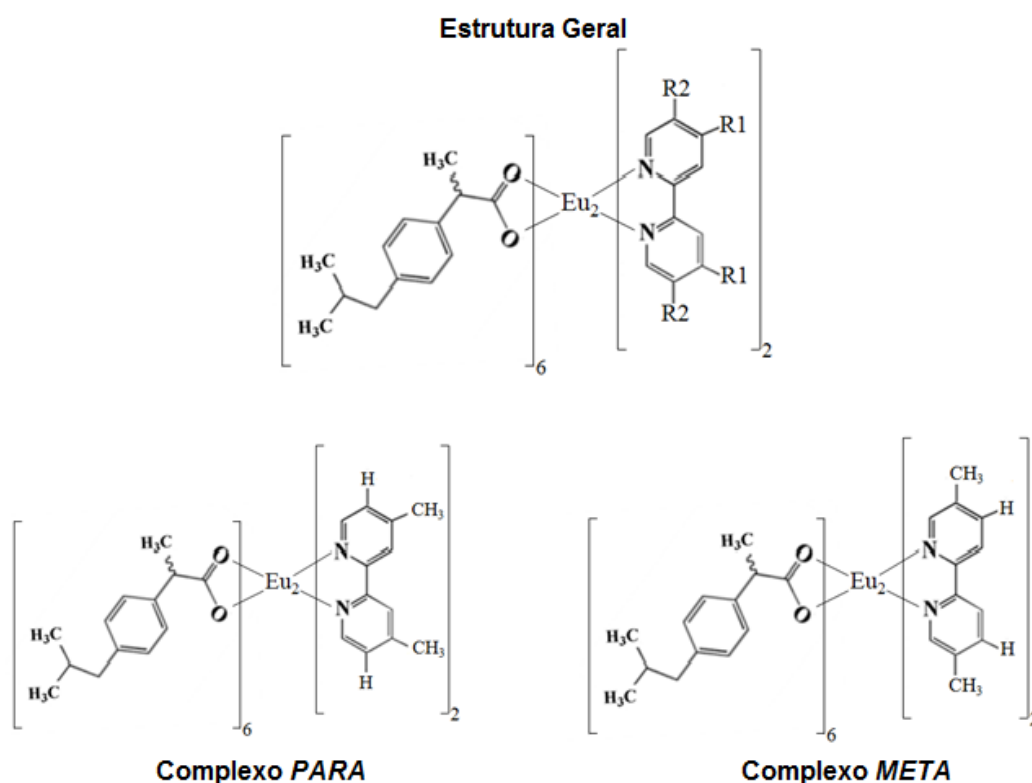
Figura 11: Estrutura dos sistemas estudados em colaboração com o grupo do professor Taydakov.



3.2. Estudo teórico dos complexos de Eu^{3+} coordenados ao ibuprofeno

Dados espectroscópicos de complexos de lantanídeo coordenados à molécula de ibuprofeno são escassos na literatura. Então, no trabalho de cooperação com o professor Marques foi feito o estudo de dois complexos de Eu^{3+} utilizando esse tipo de ligante (Figura 12). Os complexos estudados são binucleares, ou seja, apresentam dois íons Eu^{3+} coordenados entre si e ligados a seis moléculas de ibuprofeno e duas moléculas de bipyridina, sendo que esta apresenta um grupo metil em posições distintas para as duas estruturas. Em um complexo está na posição R1, como mostra a Figura 12 (posição *para*, composto 1) e no outro na posição R2 (posição *meta*, composto 2).

Figura 12: Estrutura dos sistemas estudados em colaboração com o grupo do professor Marques.



Em ambas as colaborações, todo o estudo teórico foi realizado utilizando o *software* LUMPAC (*LUMinescence PACkage*) [94] desenvolvido pelo nosso grupo e distribuído gratuitamente através do site: <http://lumpac.pro.br>. Trata-se de um programa único no mundo que permite o estudo de propriedades luminescentes de sistemas contendo lantanídeos. O programa consiste basicamente de quatro módulos (Figura 13), sendo o primeiro dedicado ao cálculo da geometria do estado fundamental através de modelos desenvolvidos pelo nosso grupo (Modelos Sparkle e RM1) e implementados no pacote computacional MOPAC [95]. O primeiro módulo serve de interface gráfica e agrega-se ao programa MOPAC, para fácil aplicação deste, através de um procedimento bastante simples.

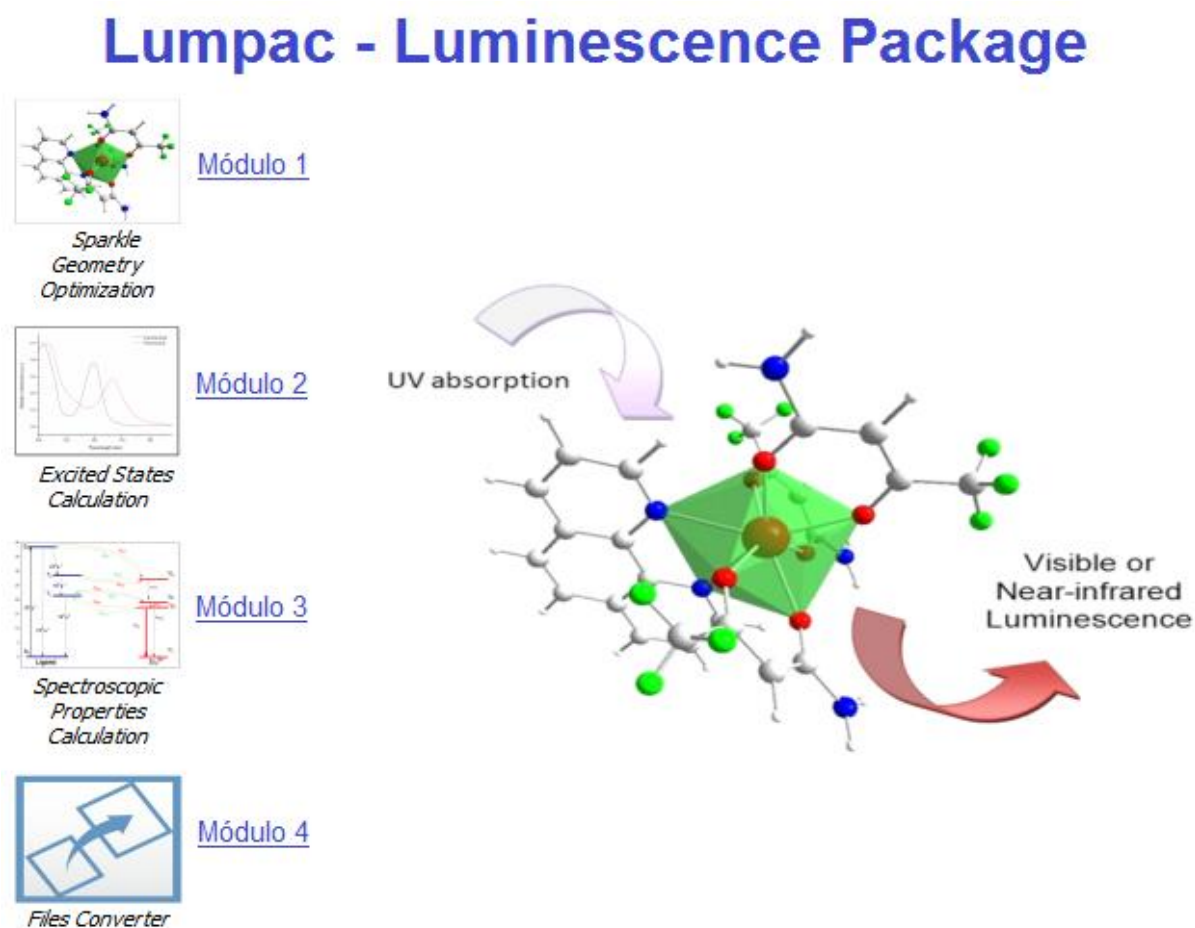
O segundo módulo é responsável pelos cálculos das energias de estado excitado singleto e tripleto. Assim como acontece no primeiro módulo, este módulo funciona integrado ao programa ORCA [96] que consiste em um pacote

computacional de estrutura eletrônica moderna desenvolvido pelo Prof. Frank Neese (*Universitat Born*). Por ser um projeto que possui contribuições de muitos grupos de pesquisa, não é um programa de domínio público, porém pode ser obtido gratuitamente através de um cadastro no site <http://cec.mpg.de/forum>.

O terceiro módulo é inteiramente dedicado ao cálculo de propriedades luminescentes tais como: parâmetros de intensidade, taxas de transferência e retro-transferência de energia, taxas de emissão radiativa e não radiativa, eficiência quântica e rendimento quântico.

Por fim, o quarto módulo serve para a conversão de arquivos de um formato em outro, o que facilita bastante a integração do LUMPAC com vários outros programas.

Figura 13: Ilustração dos quatro módulos do LUMPAC.



3.3. Sequência dos cálculos realizados no LUMPAC

3.3.1. Otimização da geometria do estado fundamental

O processo de otimização de geometria é a etapa inicial para estudar luminescência de um composto contendo lantanídeo. De modo geral, é feito a montagem em 3 dimensões da estrutura em questão seguida de uma pré-otimização com métodos computacionais de menor custo de processamento. Os métodos de mecânica molecular são bastante rápidos e apresentam parâmetros para quase todos os átomos, mesmo não oferecendo geometrias tão precisas são aplicados para tornar as estruturas montadas, boas estruturas de partida. Por fim, estas são otimizadas com métodos da mecânica quântica que com certeza são mais custosos.

Então, as estruturas foram desenhadas e pré-otimizadas usando o programa HyperChem. Todos os cálculos de otimização de geometria foram realizados no programa MOPAC. As estruturas pré-otimizadas foram utilizadas como “estrutura de partida” e em todos os cálculos foram utilizadas as seguintes palavras chave: *AM1/PM3/PM6/PM7/RM1 SPARKLE PRECISE XYZ T=10D BFGS GNORM=0.25 ALLVEC NOLOG GEO-OK SCFCRT=1 D-10*.

Para acadêmicos, o programa MOPAC está disponível gratuitamente para *download* sendo necessário apenas solicitar uma licença através do *link* <http://openmopac.net/download-c.html> ou entrando em contato com o Prof. James Stewart.

Os modelos semiempíricos, Sparkle/AM1 [97], Sparkle/PM3 [98], Sparkle/PM6 [99], Sparkle/PM7 [100], Sparkle/RM1 [101] e RM1 [102], foram desenvolvidos para tratar o poliedro de coordenação de complexos de lantanídeo com exatidão similar, no entanto, a exatidão destes métodos varia em relação ao restante da estrutura. Portanto, quando dispomos de um ou mais sistemas com estrutura cristalográfica determinada, é interessante realizar uma análise para determinar qual método apresenta maior exatidão na previsão da estrutura como um todo.

Partindo disso, foi visto que os sistemas Eu(B)₃Phen e Eu(C)₃Phen tinham suas estruturas cristalográficas resolvidas, então foi feito um estudo comparativo que se procedeu calculando as estruturas citadas acima para os

modelos semiempíricos Sparkle/AM1, Sparkle/PM3, Sparkle/PM6, Sparkle/PM7, Sparkle/RM1 e RM1. Em seguida, foi feita uma sobreposição dessas estruturas calculadas junto à estrutura cristalográfica e assim determinado o RMSD (*Root Mean Square Deviation*) para os sistemas. Além deste, foram também utilizados outros critérios para estabelecer o melhor método.

Sabe-se que as equações que permitem o cálculo dos parâmetros de intensidade (Ω_λ , com $\lambda = 2, 4$ e 6), as quais são baseadas na teoria de Judd-Ofelt [49,50] são fortemente dependentes dos parâmetros geométricos do poliedro de coordenação. Recentemente, nosso grupo desenvolveu uma nova metodologia a qual viabiliza o ajuste dos parâmetros de intensidade a partir da determinação de um único conjunto de fatores de carga (g) e polarizabilidades (α) [103]. Este modelo, denominado Modelo da Unicidade QDC [103], baseia-se no ajuste de 3 parâmetros (Q , D e C) os quais estão associados às densidades eletrônicas e às superdeslocalizabilidades dos átomos dos poliedros de coordenação. Através de uma série de testes utilizando estruturas cristalográficas foi mostrada que a razão entre os parâmetros ajustáveis D e C assume valor maior que 1 sempre que os parâmetros de intensidade experimentais foram bem ajustados. Diante dessa observação, também analisamos a razão D/C como um critério de aceitação do ajuste realizado e, portanto, da exatidão do método utilizado no cálculo da geometria do estado fundamental.

3.3.2. Cálculo dos estados excitados

Os cálculos das energias de estado excitado singleto e tripleto foram realizados utilizando o método semiempírico INDO/S-CIS (*Intermediate Neglect of Differential Overlap/ Spectroscopic - Configuration Interaction Single*) [104,105], que está implementado no programa ORCA. Nesses cálculos o íon lantanídeo trivalente foi tratado como uma carga pontual $3e^+$.

3.3.3. Cálculo dos parâmetros de intensidade

Os parâmetros de intensidade foram obtidos a partir da teoria de Judd-Ofelt, a qual diz que o íon central é afetado pelos átomos que fazem parte de sua vizinhança (átomos ligantes) através de um campo ligante e são calculados a partir da Equação 3.1 [106].

$$\Omega_{\lambda} = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{2t + 1} \quad \text{Eq. (3.1)}$$

o parâmetro $B_{\lambda tp}$ é calculado por:

$$B_{\lambda tp} = \frac{2}{\Delta \varepsilon} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma_p^t - \left[\frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{2\lambda + 1} \right] \langle r^{\lambda} \rangle (1 - \sigma_{\lambda}) \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda + 1} \quad \text{Eq. (3.2)}$$

Sendo que $\Delta \varepsilon$ é a diferença de energia entre os baricentros das configurações $4f^{n-1}5d$ e a configuração fundamental $4f^n$; $\langle r^{\lambda} \rangle$ é igual a integral radial $\langle 4f | r^{\lambda} | 4f \rangle$, σ_{λ} são fatores de blindagem e $\theta(t, \lambda)$ é o fator numérico característico de cada íon. O primeiro termo a esquerda do sinal de subtração da equação 2 corresponde ao mecanismo por dipolo elétrico forçado e o termo a direita corresponde ao mecanismo por acoplamento dinâmico. Os parâmetros γ_p^t e Γ_p^t são dependentes da geometria e são dados a partir das Equações 3.3 e 3.4 [106].

$$\gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t + 1} \right)^{\frac{1}{2}} e^2 \sum_j \rho_j (2\beta_j)^{t+1} \frac{g_j}{R_j^{t+1}} Y_p^t(\theta_j, \varphi_j) \quad \text{Eq. (3.3)}$$

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^t(\theta_j, \varphi_j) \quad \text{Eq. (3.4)}$$

o índice j diz respeito aos ligantes, g_j o fator de carga e α_j a polarizabilidade. O parâmetro ρ_j é a magnitude da sobreposição total entre as funções de onda dos ligantes e o orbital $4f$ [106].

Para modelar o efeito do íon metálico nos átomos ligantes diretamente coordenados, foi utilizada perturbações de primeira e segunda ordem na função de onda semiempírica. Consequentemente, foi mostrado que o fator de carga do modelo SOM é representado pela seguinte equação [103]:

$$g_i = Q \cdot q_i \quad \text{Eq. (3.5)}$$

Q será o único parâmetro a ser aplicado a toda sobreposição diferencial diferente de 0, q_i é a densidade eletrônica de todos os átomos diretamente coordenados [103].

Da mesma maneira foi postulado que as polarizabilidades α_i da teoria de Judd-Ofelt é dada por [103]:

$$\alpha_i = SE_i \cdot D + C \quad \text{Eq. (3.6)}$$

as constantes D e C são as mesmas para todos os átomos i diretamente coordenados de um determinado complexo. E SE é a superdeslocalizabilidade de qualquer átomo [103].

Os parâmetros Q, D e C são então ajustados para cada complexo para reproduzir os PI (Ω_λ , com $\lambda = 2, 4$) no processo para encontrar bons parâmetros de Q, D e C. Pôde ser observado que com muita frequência os valores otimizados eram: $D \approx 2C$. A partir disso, foi definido que os parâmetros apresentavam ajustes aceitáveis sempre que $D/C > 1$ [103].

De maneira geral, foi utilizado o modelo da Unicidade QDC que consiste no ajuste dos parâmetros Q, D e C, e está implementado no programa LUMPAC. Este modelo faz uso da teoria de Judd-Ofelt e os parâmetros de intensidade são obtidos através do ajuste dos fatores de carga (g_i) e das polarizabilidades (α_i) associadas a cada uma das ligações químicas Eu^{3+} - átomo ligante. [103].

3.3.4. Cálculo das taxas de transferência e retro-transferência de energia.

Os cálculos das taxas de transferência e retro-transferência de energia Eu^{3+} - átomo ligante foram determinadas através do modelo desenvolvido por Malta [108,109]. De acordo com este modelo, as taxas de transferência de energia, W_{ET} , podem ser obtidas a partir da soma de dois termos (Equação 3.7).

$$W_{ET} = W_{ET}^{mm} + W_{ET}^{em} \quad \text{Eq. (3.7)}$$

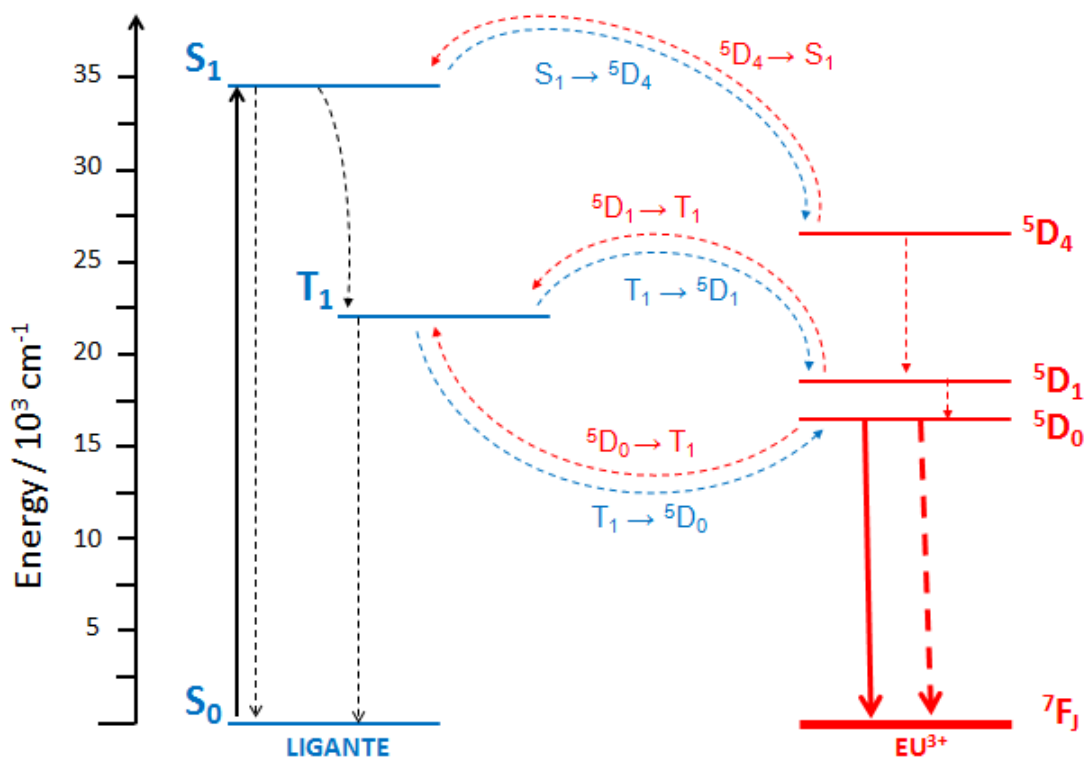
W_{ET}^{mm} corresponde à taxa de energia obtida pelo mecanismo multipolar, e o termo W_{ET}^{em} à taxa de transferência de troca.

As taxas de retro-transferência de energia, W_{BT} , são obtidas multiplicando W_{ET} pelo fator de Boltzmann (Equação 3.8):

$$e^{\frac{-|\Delta|}{TK_B}} \quad \text{Eq. (3.8)}$$

As principais vias de taxa de transferência e retro-transferência proposta por Malta para sistemas à base de európio podem ser visualizadas na Figura 14.

Figura 14: Representação do mecanismo de transferência de energia para sistemas contendo o íon európio.



3.3.5. Cálculo das taxas de emissão radiativas e não radiativas.

A taxa de decaimento radiativo teórico (A_{rad}) é calculada pela soma de todos os coeficientes de emissão espontânea das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (Equação 3.9) [108].

$$A_{rad} = \sum_{j=1}^6 A(^5D_0 \rightarrow ^7F_j) \quad \text{Eq. (3.9)}$$

Já a taxa de decaimento não radiativo (A_{nrad}) é obtida pela diferença entre o tempo de vida experimental e a taxa de emissão radioativa (Equação 3.10).

$$\tau^{-1} = A_{rad} + A_{nrad} \quad \text{Eq. (3.10)}$$

O tempo de vida (τ) é determinado experimentalmente através da curva exponencial de decaimento luminescente do nível emissor (5D_0).

3.3.6. Cálculo da eficiência e rendimento quântico.

A eficiência quântica de emissão (η) pode ser obtida a partir da razão entre a taxa de decaimento radioativo pela soma das taxas de decaimento radiativo e não radiativo, como está apresentado na Equação 3.11 [109].

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad \text{Eq. (3.11)}$$

O rendimento quântico de emissão (q) pode ser definido como a razão entre o número de fótons emitidos pelos lantanídeos pelo número de fótons absorvidos pelos ligantes (Equação 3.12).

$$q = \frac{A_{rad} \eta_{^5D_0}}{\phi \eta_{S_0}} \quad \text{Eq. (3.12)}$$

$\eta_{^5D_0}$ é a população do nível emissor 5D_0 , η_{S_0} e ϕ correspondem à população e taxa de absorção do nível singleto (S_0) [109].

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta etapa será dividida em duas partes. A primeira reporta os resultados referentes aos complexos β -dicetonados, no qual foi feita a análise da eficiência luminescente quando átomos de flúor foram adicionados na cadeia do ligante. A segunda reporta os resultados referentes aos complexos que apresentou como ligante o ibuprofeno e bipyridina com o grupo metil na posição meta e para.

4.1. Estudo teórico dos complexos β -dicetonados de Eu^{3+}

4.1.1. Otimização da geometria

Como pode-se observar na Tabela 3, os valores obtidos no cálculo RMSD, com exceção do *Sparkle/PM7*, foram praticamente iguais.

Tabela 3: Cálculo do desvio médio quadrático (RMSD) para os cinco sistemas estudados.

Modelo	RMSD		Média
	$\text{Eu(B)}_3\text{Phen}$	$\text{Eu(C)}_3\text{Phen}$	
<i>Sparkle/AM1</i>	2,94	2,40	2,67
<i>Sparkle/PM3</i>	2,96	2,36	2,66
<i>Sparkle/PM6</i>	3,01	2,35	2,68
<i>Sparkle/PM7</i>	3,13	2,93	3,03
<i>Sparkle/RM1</i>	2,98	2,34	2,66
RM1	2,99	2,37	2,68

A Figura 15 mostra a sobreposição do complexo $\text{Eu(B)}_3\text{Phen}$, calculado para os seis modelos, junto a estrutura cristalográfica para a determinação do RMSD. Bem como a Figura 16 mostra a sobreposição do complexo $\text{Eu(C)}_3\text{Phen}$.

Figura 15: Sobreposição do complexo $\text{Eu}(\text{B})_3\text{Phen}$ junto a estrutura cristalográfica.

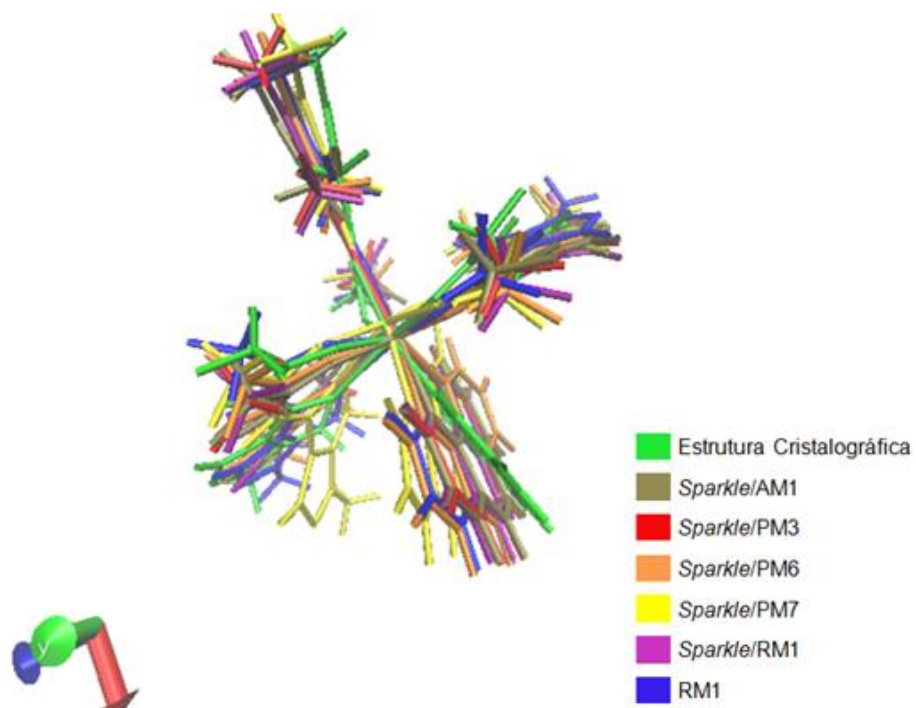
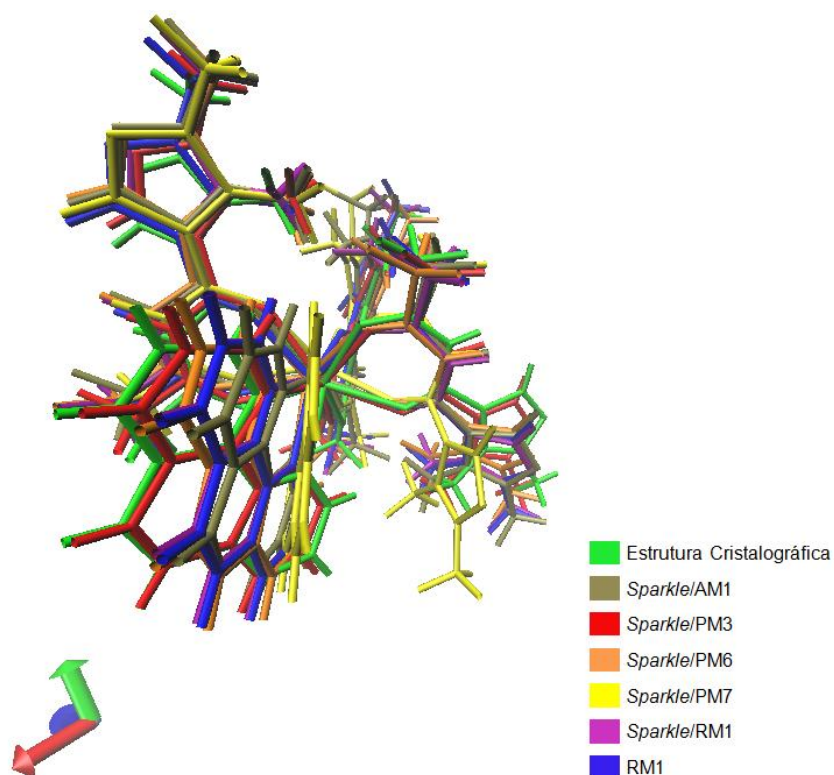


Figura 16: Sobreposição do complexo $\text{Eu}(\text{C})_3\text{Phen}$ junto a estrutura cristalográfica.



Na Tabela 4 é apresentado o erro associado ao ajuste dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , calculado considerando os cinco sistemas estudados (Equação 4.1), pois estes parâmetros dependem fortemente da geometria, bem como, é também apresentado o valor da razão D/C, que como já foi mencionado os parâmetros de intensidade são bem ajustados quando esta razão assume valor maior que 1.

$$Erro = \sum_{i=1}^5 \left(\left| \Omega_2^{\text{exp}} - \Omega_2^{\text{calc}} \right|_i + \left| \Omega_4^{\text{exp}} - \Omega_4^{\text{calc}} \right|_i \right) \quad \text{Eq. (4.1)}$$

Tabela 4: Análise da exatidão estrutural das geometrias calculadas com os diferentes modelos semiempíricos baseado na razão D/C e no erro dos parâmetros de intensidade para os cinco sistemas estudados.

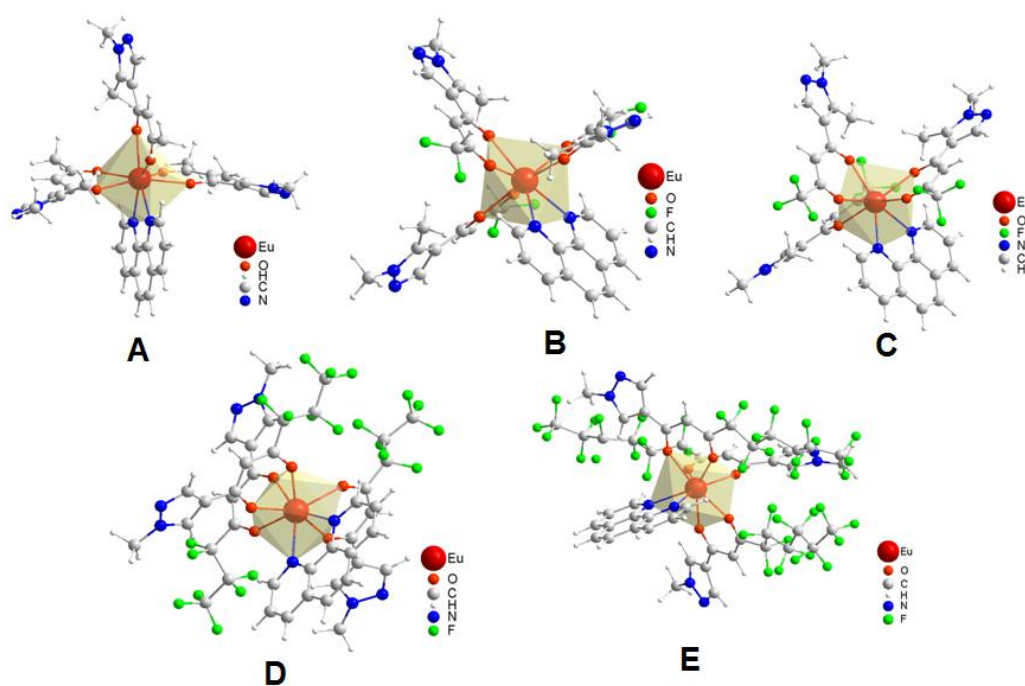
Modelo	D/C					Erro
	Eu(A) ₃ Phen	Eu(B) ₃ Phen	Eu(C) ₃ Phen	Eu(D) ₃ Phen	Eu(E) ₃ Phen	
Sparkle/AM1	1,68	1,92	2,12	1,91	1,92	0,10
Sparkle/PM3	1,57	1,90	2,09	1,79	1,89	0,10
Sparkle/PM6	1,58	1,81	2,04	1,42	0,005	2,77
Sparkle/PM7	1,28	0,0021	1,15	0,113	0,57	3,79
Sparkle/RM1	1,56	1,85	2,17	1,79	0,000	3,23
RM1	2,06	2,10	2,44	2,21	2,11	2,16

Fazendo uma breve análise das razões D/C apresentadas na Tabela 4, pode ser visto que os modelos *Sparkle/PM6*, *Sparkle/PM7* e *Sparkle/RM1* apresentam valores para esta razão menores que 1 para os sistemas Eu(B)₃Phen, Eu(D)₃Phen e Eu(E)₃Phen, respectivamente. Por este motivo, não foi escolhido nenhum desses três modelos para realizar o estudo das propriedades luminescentes desses complexos.

É visto que a partir dos estudos feitos para a escolha do melhor modelo o *Sparkle/AM1*, *Sparkle/PM3* e RM1 foram os mais eficientes, logo deve ser escolhido um desses três. Ainda na Tabela 4, é apresentado um erro associado ao ajuste dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , analisando esse erro para os

modelos *Sparkle/AM1*, *Sparkle/PM3* e RM1, pode-se notar que são bem menores para os modelos *Sparkle/AM1* e *Sparkle/PM3*, no entanto são iguais. Em 2011, Danilo e colaboradores [110] publicaram um trabalho no qual foi realizado estudo para determinação do modelo mais eficiente utilizando uma série de complexos, foi visto que o *Sparkle/PM3* era o modelo mais eficiente, então com base no estudo aqui realizado e nesse trabalho o modelo escolhido para esse estudo foi o *Sparkle/PM3*. A Figura 17 mostra as estruturas otimizadas dos complexos aqui estudados.

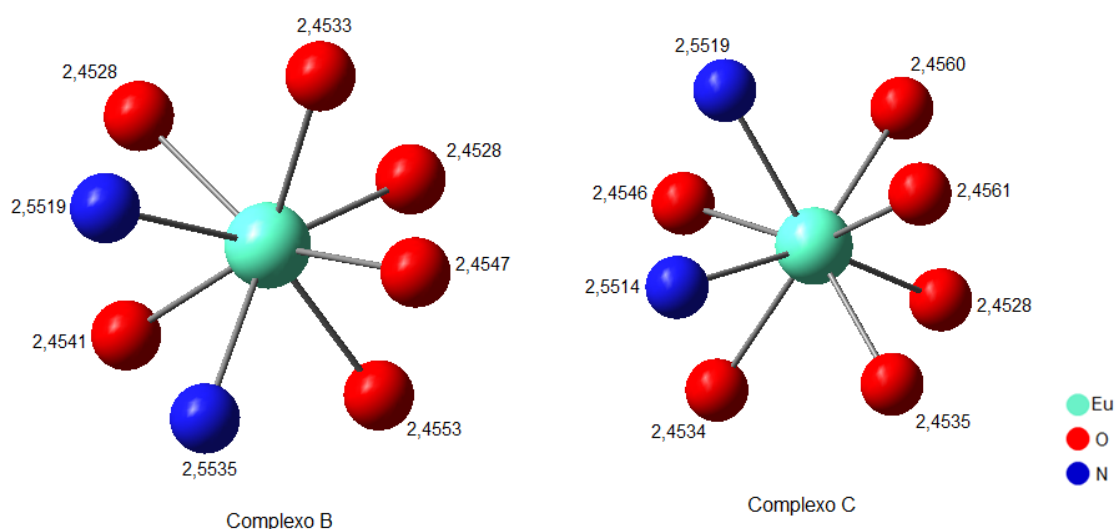
Figura 17: Geometria dos complexos $\text{Eu}(\text{A})_3\text{Phen}$, $\text{Eu}(\text{B})_3\text{Phen}$, $\text{Eu}(\text{C})_3\text{Phen}$, $\text{Eu}(\text{D})_3\text{Phen}$ e $\text{Eu}(\text{E})_3\text{Phen}$ calculados usando o método *Sparkle/PM3*.



Analisando a Figura 17 pode-se notar que o poliedro de coordenação dos complexos é formado por seis oxigênios das β -dicetonas e dois nitrogênios da fenantrolina. O comprimento das ligações Eu-O para as estruturas cristalográficas dos complexos B e C coletadas no banco de dados CSD (*Cambridge Structural Data Base*) [111] apresentam uma variação de 2,346 – 2,378 e 2,358 – 2,370 Å, respectivamente. A variação do comprimento da ligação Eu - N é mais pronunciada na faixa de 2,589 – 2,635 e 2,588 – 2,596 Å,

respectivamente. As estruturas otimizadas B e C apresentaram uma variação no comprimento da ligação Eu-O de 2,452 – 2,455 e 2,452 – 2,456 Å, respectivamente, e para a ligação Eu-N uma variação de 2,551 – 2,553 e 2,551-2,552 Å, respectivamente (Figuras 18). Logo, pode-se notar que apresentam um erro pequeno.

Figura 18: Poliedro de coordenação dos complexos B e C obtidos teoricamente.



4.1.2. Cálculo dos parâmetros de intensidade

Os parâmetros de intensidade (PI) Ω_λ , onde $\lambda = 2, 4$ e 6 , fornecem informações sobre a estrutura local e a ligação no ambiente do íon lantanídeo. Os valores experimentais e teóricos estão representados na Tabela 5. Os parâmetros de intensidade experimental Ω_2 e Ω_4 foram determinados a partir da área das bandas referentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, respectivamente, do espectro de emissão experimental, isso é feito colorindo a área de cada banda no espectro e indicando sua determinada transição (Figura 19). A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ não é observada experimentalmente, por consequência o parâmetro Ω_6 experimental não é estimado.

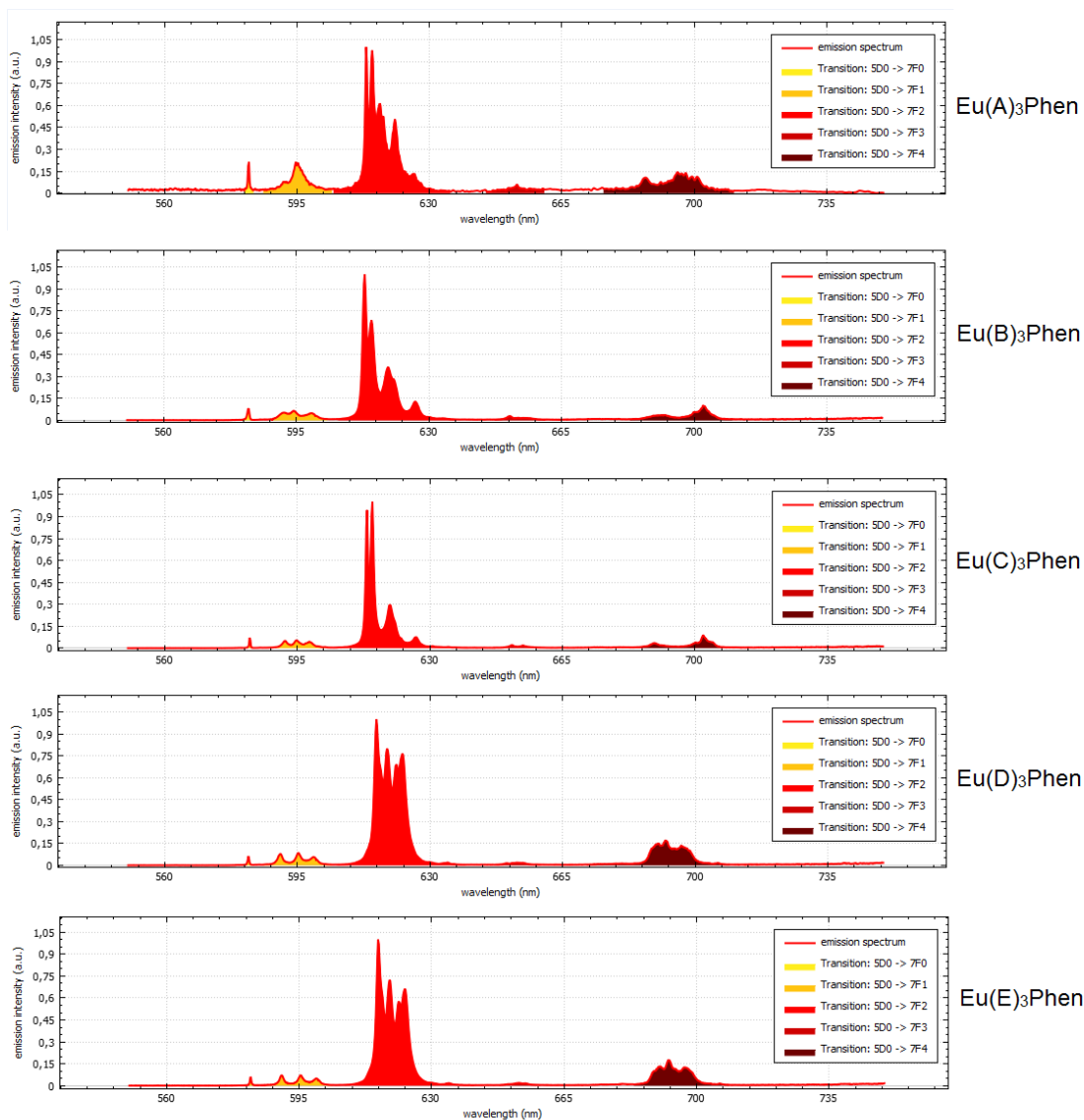
Tabela 5: Parâmetros de Judd-Ofelt experimental (exp.) e calculado (calc.) considerando as geometrias *Sparkle*/PM3.

Complexo		$\Omega_2, 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4, 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_6, 10^{-20} \text{ cm}^2$
A	exp.	8,76	6,29	-
	calc.	8,75	6,29	0,2470
B	exp.	16,00	6,03	-
	calc.	15,99	6,03	0,1118
C	exp.	17,21	6,07	-
	calc.	17,22	6,11	0,2912
D	exp.	22,50	11,76	-
	calc.	22,51	11,75	0,2405
E	exp.	24,88	13,86	-
	calc.	24,89	13,86	0,2245

Analisando a Tabela 5, pode-se observar uma boa concordância entre os parâmetros experimentais e teóricos. O parâmetro Ω_2 está associado com o ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} . A diferença entre os complexos aqui analisados é exatamente a quantidade de flúor na posição R2 dos ligantes β -dicetonas. À medida que se aumenta a quantidade de flúor em uma molécula a capacidade de deformação de sua nuvem eletrônica aumenta, logo nota-se maior polarizabilidade. Haja vista que o parâmetro Ω_2 está associado com a polarizabilidade da molécula, o aumento dos valores obtidos está condizente com o que era esperado.

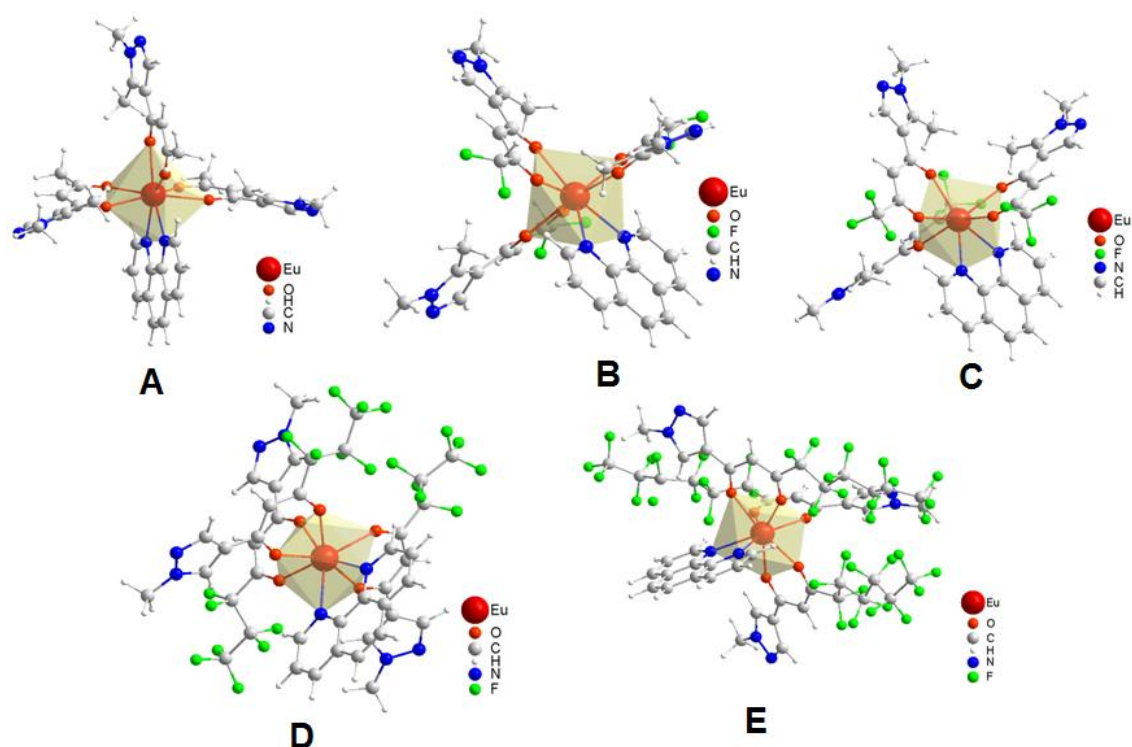
Na Figura 19 é mostrado o espectro de emissão dos cinco complexos. Pode ser notado que a emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ torna-se mais intensa quando o número de átomos de flúor aumenta, ou seja, quando partimos do complexo $\text{Eu}(\text{A})_3\text{Phen}$ para o $\text{Eu}(\text{E})_3\text{Phen}$. Sabendo que o parâmetro Ω_2 está associado à emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ então é realmente esperado que o complexo E apresente o Ω_2 maior.

Figura 19: Espectros de emissão experimental dos complexos $\text{Eu}(\text{A})_3\text{Phen}$, $\text{Eu}(\text{B})_3\text{Phen}$, $\text{Eu}(\text{C})_3\text{Phen}$, $\text{Eu}(\text{D})_3\text{Phen}$ e $\text{Eu}(\text{E})_3\text{Phen}$.



O parâmetro Ω_4 está associado a rigidez do complexo sendo que essa rigidez diz respeito a mobilidade dos ligantes, pode ser visto na Figura 20 que os ligantes se tornam mais volumosos quando partimos do complexo A para o complexo E, o que quer dizer que ele se torna mais rígido, logo explicam a ordem crescente nos valores de Ω_4 .

Figura 20: Geometrias do estado fundamental dos complexos investigados obtidas com o modelo *Sparkle/PM3*.



4.1.3. Cálculo das taxas de transferência e retro-transferência de energia e de emissão radiativa e não radiativa.

As energias dos estados tripleto e singleto junto com as distâncias entre o centro doador de energia localizado nos ligantes e o centro aceitador de energia localizado no íon Eu^{3+} (R_L) calculados estão dispostos na Tabela 6, assim como a energia do estado tripleto experimental.

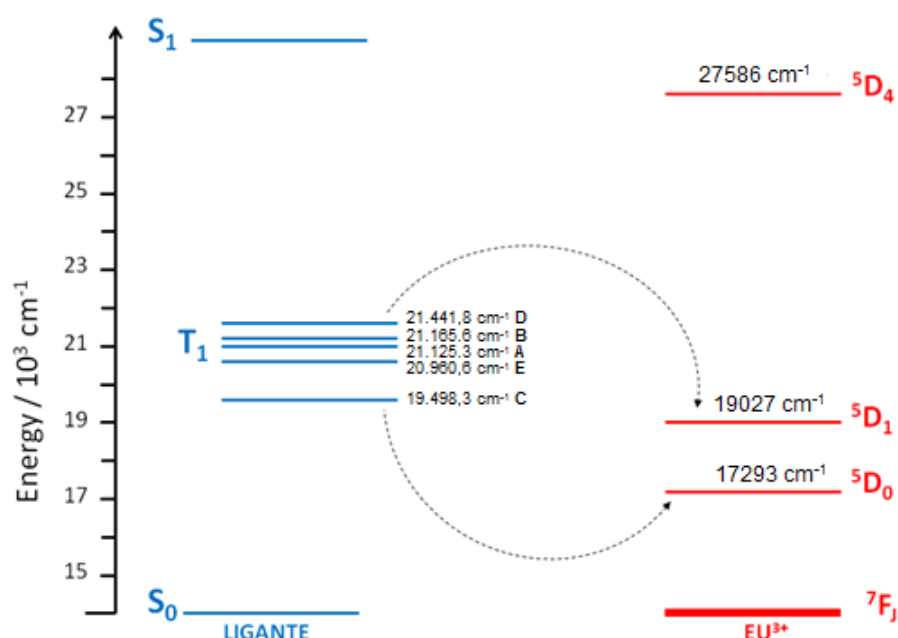
Tabela 6: Energias dos estados tripleto e singleto para os complexos A, B, C, D e E.

Complexo	Experimental		Sparkle/PM3		
	Tripleto (cm^{-1})	Tripleto (cm^{-1})	R_L (Å)	Singleto (cm^{-1})	R_L (Å)
Eu(A) ₃ Phen	22.300,0	21.125,3	4,7605	38.255,7	4,4118
Eu(B) ₃ Phen	21.500,0	21.165,6	4,8061	38.441,4	4,4046
Eu(C) ₃ Phen	19.800,0	19.498,3	4,9387	36.646,3	4,4445
Eu(D) ₃ Phen	21.315,0	21.441,8	5,0032	38.432,6	4,4018
Eu(E) ₃ Phen	21.000,0	20.960,6	4,8914	38.391,7	4,3328

Comparando os valores obtidos para as energias do estado tripleto experimental e calculado é visto que apresentam boa concordância e que a variação do R_L teórico dos cinco complexos é mínima, são praticamente da mesma magnitude.

De acordo com Latva [112], a sensibilidade ideal para a luminescência do íon Eu^{3+} , ou seja, a condição de ressonância do estado tripleto para os estados excitados do íon Eu^{3+} deve estar em um intervalo de energia entre $2.100 - 4.500 \text{ cm}^{-1}$.

Os valores de energia dos níveis excitado do íon Eu^{3+} foram determinados por Carnall e colaboradores [113]. A partir desses valores de energia e da energia tripleto foram obtidos, para estes sistemas, os dados mostrados na Figura 21 e dispostos na Tabela 7.

Figura 21: Diagrama de nível de energia para os complexos estudados.**Tabela 7:** Condição de ressonância do estado de tripleto com os estados excitados 5D_1 e 5D_0 do íon Eu^{3+} para os sistemas estudados.

Complexo	$\Delta(E\ T - E\ ^5D_0)$	$\Delta(E\ T - E\ ^5D_1)$
$\text{Eu}(\text{A})_3\text{Phen}$	3.832,30	2.098,30
$\text{Eu}(\text{B})_3\text{Phen}$	3.872,60	2.138,60
$\text{Eu}(\text{C})_3\text{Phen}$	3.667,60	471,30
$\text{Eu}(\text{D})_3\text{Phen}$	4.148,80	2.414,80
$\text{Eu}(\text{E})_3\text{Phen}$	2.205,30	1.933,60

De acordo com os dados apresentados na Tabela 7, seja em $T \rightarrow ^5D_0$ e/ou $T \rightarrow ^5D_1$, os intervalos de energia estão condizentes com a condição de ressonância proposta por Latva. Ocorre uma exceção no complexo $\text{Eu}(\text{C})_3\text{Phen}$ em $T \rightarrow ^5D_1$. Este apresenta uma variação de energia fora do intervalo de energia proposto por Latva, mostrando que por esta via a sensibilidade luminescente não é tão eficiente. Essas condições de transferência de energia podem ser observadas também a partir da Tabela 8, nela estão dispostos os valores calculados de transferência e retro-transferência de energia.

Analisando a Tabela 8 pode-se notar que os valores das taxas de transferência de energia são maiores para os níveis 5D_0 e 5D_1 . Estes resultados indicam claramente que o principal canal de transferência de energia envolve o estado tripleto do ligante e os níveis excitados 5D_0 e 5D_1 do íon Eu^{3+} para todos os complexos estudados. É também notório que as taxas apresentam valores elevados e que são quase todas de mesma grandeza havendo uma pequena divergência no complexo C, que apresentou energia de retro-transferência (RTE) para a transição $T \rightarrow ^5D_1$ próxima do valor de transferência (TE), o que significa dizer que à medida que o estado excitado 5D_1 do íon lantanídeo é populado, é também despovoado. No entanto, as demais taxas de retro-transferência apresentam valores baixos, isso mostra eficiência na taxa de transferência.

Tabela 8: Valores obtidos no cálculo das taxas de transferência e retro-transferência de energia para os complexos A, B, C, D e E.

Complexo	Transição	TE, s^{-1}	RTE, s^{-1}
A	$S_1 \leftrightarrow ^5D_4$	$1,55 \times 10^2$	$9,28 \times 10^{-21}$
	$T_1 \leftrightarrow ^5D_1$	$2,31 \times 10^4$	$9,83 \times 10^{-1}$
	$T_1 \leftrightarrow ^5D_0$	$2,25 \times 10^4$	$2,35 \times 10^{-4}$
B	$S_1 \leftrightarrow ^5D_4$	$1,21 \times 10^2$	$2,97 \times 10^{-21}$
	$T_1 \leftrightarrow ^5D_1$	$1,96 \times 10^4$	$6,88 \times 10^{-1}$
	$T_1 \leftrightarrow ^5D_0$	$1,90 \times 10^4$	$1,63 \times 10^{-4}$
C	$S_1 \leftrightarrow ^5D_4$	$1,16 \times 10^3$	$1,56 \times 10^{-16}$
	$T_1 \leftrightarrow ^5D_1$	$1,60 \times 10^4$	$1,67 \times 10^3$
	$T_1 \leftrightarrow ^5D_0$	$2,26 \times 10^4$	$5,77 \times 10^{-1}$
D	$S_1 \leftrightarrow ^5D_4$	$1,26 \times 10^2$	$3,22 \times 10^{-21}$
	$T_1 \leftrightarrow ^5D_1$	$8,74 \times 10^3$	$8,17 \times 10^{-2}$
	$T_1 \leftrightarrow ^5D_0$	$7,95 \times 10^3$	$1,82 \times 10^{-5}$
E	$S_1 \leftrightarrow ^5D_4$	$1,61 \times 10^2$	$5,00 \times 10^{-21}$
	$T_1 \leftrightarrow ^5D_1$	$1,51 \times 10^4$	1,42
	$T_1 \leftrightarrow ^5D_0$	$1,54 \times 10^4$	$3,53 \times 10^{-4}$

Considerando agora a Tabela 9, pode-se analisar as taxas de emissão radiativa (A_{rad}), não radiativa (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q).

Como esperado, de acordo com a Tabela 9, a taxa de decaimento não radiativo diminui de, aproximadamente, 5.100 s^{-1} no complexo A para 800 s^{-1} no complexo B e para 600 s^{-1} no complexo C devido ao efeito de eliminação das vibrações C-H as quais atuam suprimindo a emissão radiativa dos níveis excitados do íon Eu^{3+} . Como a ligação C-F possui uma energia vibracional muito mais baixa a supressão não acontece. Foi observado também que a preservação do grupo pirazol (forte doador) na posição R1 e o na extensão do comprimento da cadeia fluorada e, conseqüentemente, o aumento na força aceptora de elétrons do grupo na posição R2, resultou em uma diminuição notável da taxa de emissão não radiativas dos complexos D e E e no grande aumento da taxa de decaimento radiativo (A_{rad}) quando partimos do complexo A (R1 forte doador/R2 fraco doador) para o complexo E (R1 forte doador/R2 forte aceitador). Isso provocou o aumento da eficiência quântica e assim um melhor rendimento quântico.

Tabela 9: Taxas de decaimento radiativo (A_{rad}), não radiativo (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) experimental (exp.) e calculado (calc.) para os complexos de Eu^{3+} .

	Complexo	$A_{\text{rad}}, \text{s}^{-1}$	$A_{\text{nrad}}, \text{s}^{-1}$	τ, ms	$\eta, \%$	$q, \%$
A	exp.	437,74	5117,82	0,180	7,88	0,5
	calc.	407,33	5148,23	-	7,33	2,27
B	exp.	637,73	790,84	0,700	44,64	2,5
	calc.	620,59	807,98	-	43,44	11,97
C	exp.	670,94	594,88	0,790	53,00	17,60
	calc.	658,86	606,96	-	52,05	14,34
D	exp.	899,87	199,03	0,910	81,89	10,60
	calc.	903,14	195,76	-	82,19	11,64
E	exp.	1004,77	36,90	0,960	96,46	11,40
	calc.	1006,56	35,11	-	96,63	22,36

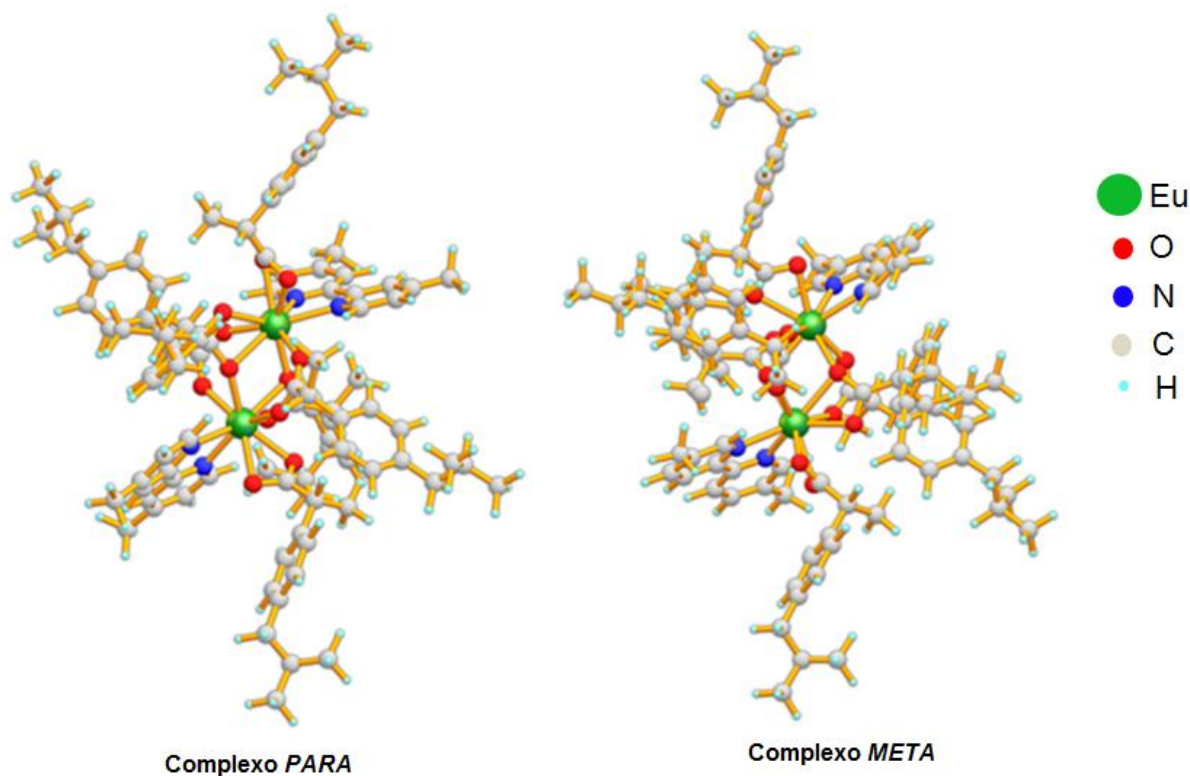
4.2. Estudo teórico dos complexos de Eu^{3+} coordenados ao ibuprofeno.

4.2.1. Otimização da geometria

O conhecimento da geometria do estado fundamental é uma etapa crucial para a qualidade da previsão de propriedades espectroscópicas. Neste estudo foi adotado o modelo RM1 [102] para a realização dos cálculos de otimização da geometria dos sistemas estudados.

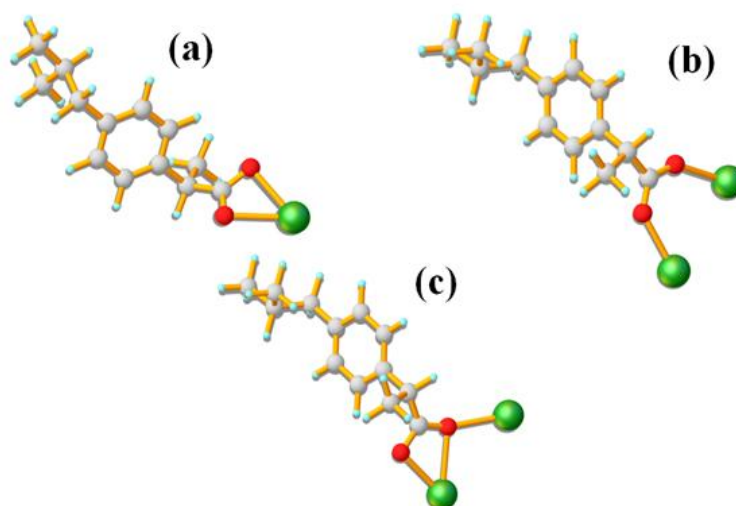
Como pode ser observado na Figura 22 os complexos de Eu^{3+} estudados são formados por dois centros lantanídicos, ambos coordenados a duas moléculas de dimetilbipiridina e seis moléculas de ibuprofeno (isso garante a neutralidade do complexo). Cada íon Eu^{3+} coordena-se a sete átomos de oxigênio a partir de cinco moléculas de ibuprofeno e dois átomos de nitrogênio a partir de uma molécula de bipiridina.

Figura 22: Geometria dos complexos $\text{Eu}_2(\text{lbf})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2$ (Complexo *PARA*) e do $\text{Eu}_2(\text{lbf})_6(5,5'\text{-dmbpy})_2$ (Complexo *META*), calculada usando o método Sparkle/RM1.



Nesses complexos o ligante ibuprofeno admite três modos de coordenação com o centro Eu^{3+} . Na Figura 23a pode-se observar o ligante como um quelante bidentado, na Figura 23b pode-se observar o ligante em ponte e na Figura 23c pode-se observar o ligante como uma ponte quelante.

Figura 23: Modos de coordenação do grupo carboxilado do ibuprofeno na estrutura dos complexos Eu^{3+} .



O comprimento da ligação $\text{Eu}^{3+} - \text{O}$ para o Complexo *PARA* apresenta uma variação de 2,4126 a 2,6221Å e a ligação $\text{Eu}^{3+} - \text{N}$, para esse mesmo complexo, apresenta variação de 2,4883 a 2,5327Å (Figura 24). Para o Complexo *META*, o comprimento da ligação $\text{Eu}^{3+} - \text{O}$ apresenta variação de 2,4127 a 2,6256Å e a ligação $\text{Eu}^{3+} - \text{N}$ apresenta variação de 2,4917 a 2,5371Å (Figura 25). Logo, verifica-se que para os dois complexos os comprimentos estão dentro do comprimento aceitável para esses tipo de ligação.

Figura 24: Poliedro de coordenação do Complexo *PARA* com seus respectivos comprimentos de ligações.

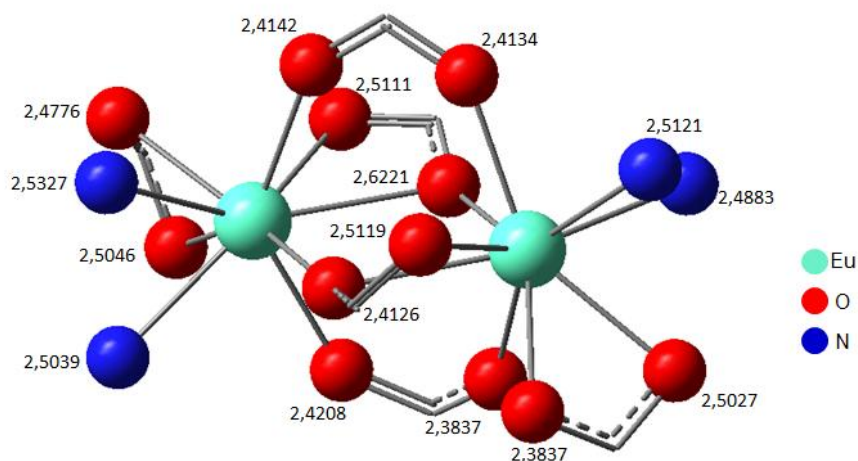
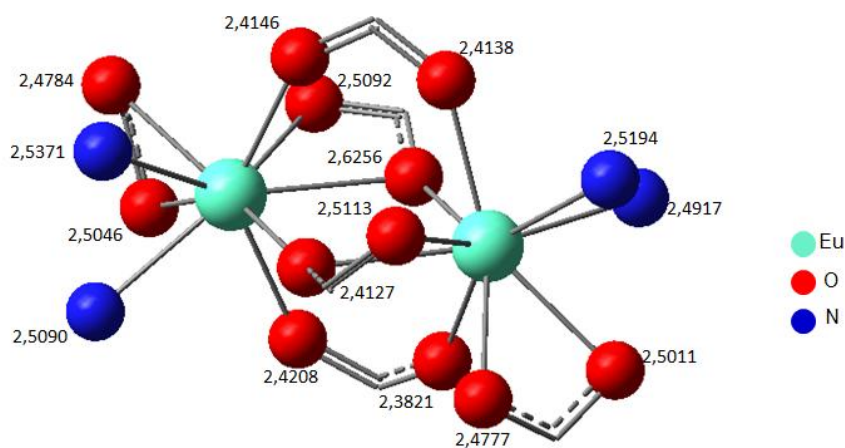


Figura 25: Poliedro de coordenação do complexo *META* com seus respectivos comprimentos de ligações.



4.2.2. Espectros de emissão e parâmetros de intensidade

Os dois espectros de emissão são muito semelhantes uma vez que os ligantes coordenados com os íons Eu^{3+} são quase que idênticos nos dois complexos, gerando praticamente o mesmo ambiente de coordenação em torno do íon Eu^{3+} .

Os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 experimentais foram obtidos, respectivamente, da área das bandas referentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e

$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ do espectro experimental. O cálculo foi realizado com o programa LUMPAC. Como já foi mencionado o parâmetro Ω_6 não foi obtido, pois a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ não é observada experimentalmente. Os espectros experimentais são mostrados na Figura 26 e os valores experimental e teórico dos parâmetros de intensidade estão dispostos na Tabela 10.

Figura 26: Espectro de emissão experimental dos Complexos *PARA* e *META*.

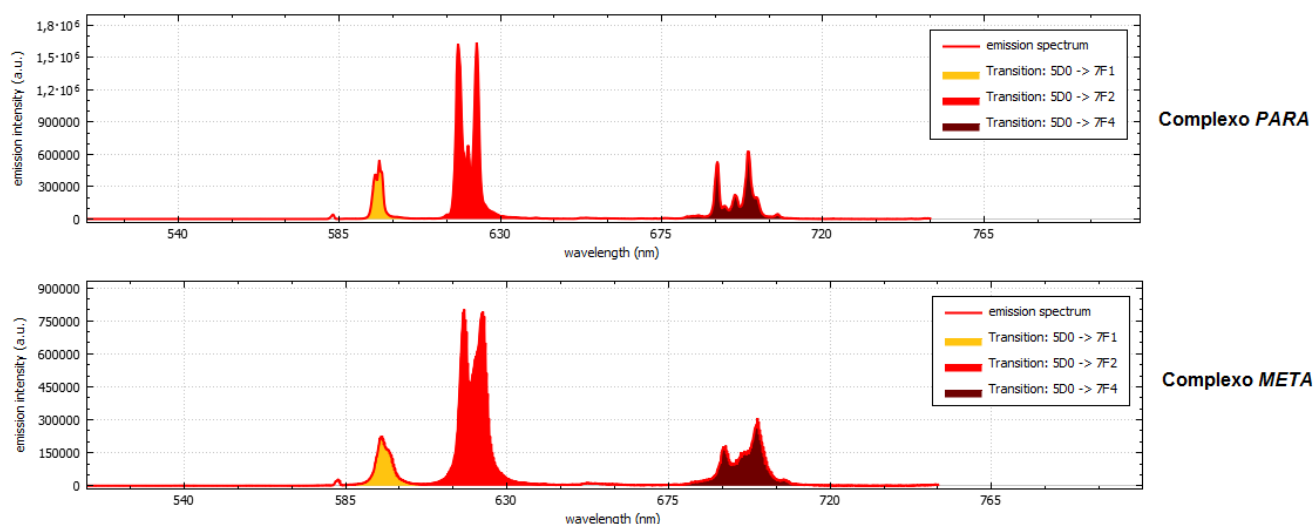


Tabela 10: Parâmetros de Judd-Ofelt experimental (exp.) e calculado (calc.) considerando as geometrias *Sparkle*/RM1.

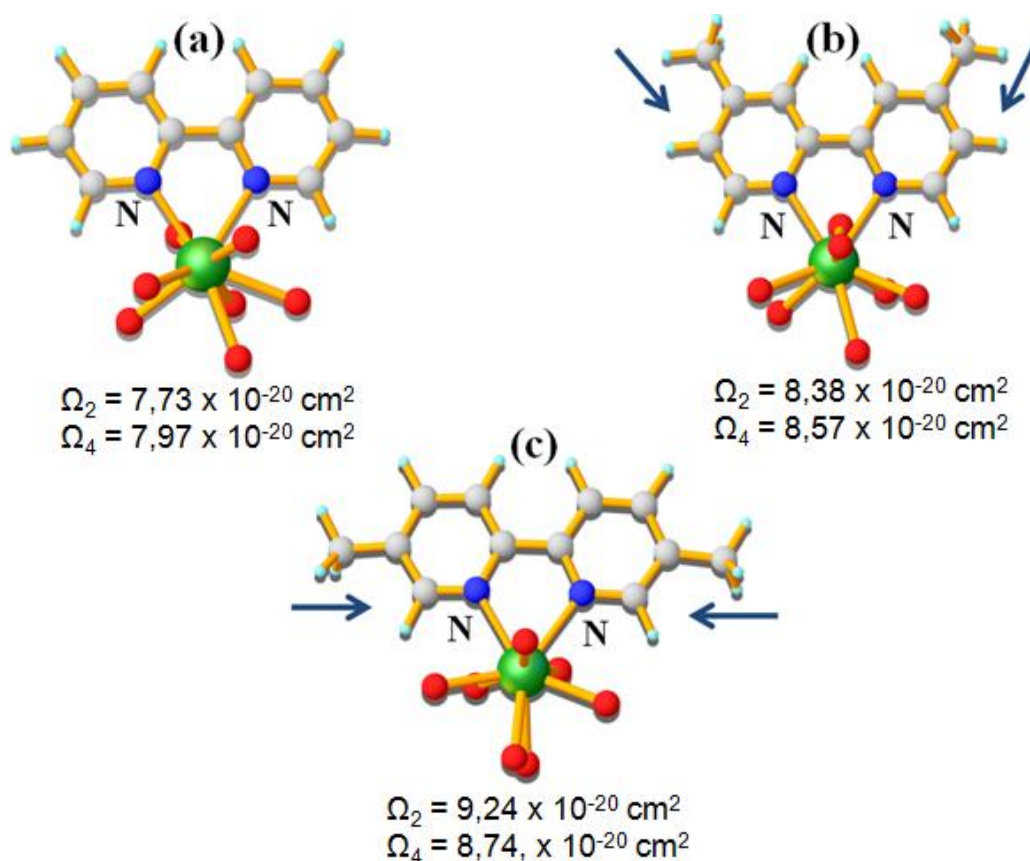
Complexo		$\Omega_2, 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4, 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_6, 10^{-20} \text{ cm}^2$
<i>PARA</i>	exp.	8,39	8,57	-
	calc.	8,38	8,57	0,0536
<i>META</i>	exp.	9,14	8,73	-
	calc.	9,14	8,74	0,0528

Como pode observar nos valores dispostos na Tabela 10, os resultados teóricos e experimentais estão em boa concordância, isso é um forte indício que as estruturas calculadas correspondem aos sistemas sintetizados. Sabendo que os parâmetros de intensidade estão associados ao ambiente químico em torno do íon Eu^{3+} e muito embora os poliedros de coordenação sejam bem similares, pode ser visto que quando o grupo metil está na posição *meta* a proximidade do poliedro de coordenação é maior (Figura 31c), isso

acarreta em um aumento no efeito indutivo e diminui, de certa forma, a mobilidade do ligante por tornar as proximidades do poliedro mais volumosa, isso justifica o pequeno aumento dos parâmetros Ω_2 e Ω_4 quando partimos dos complexos *PARA* para *META*.

A literatura dispõe de um artigo [114] no qual foi feito o estudo de um complexo de európio bidentado, coordenado também a seis ligantes do tipo ibuprofeno e duas moléculas de bipyridina sendo que esta não apresenta ramificações nas posições *orto*, *meta* e *para*, ou seja, a diferença entre este e os complexos aqui estudados é a presença do grupo metil (Figura 27). Fazendo comparação entre os parâmetros de intensidade, seja no Ω_2 ou Ω_4 , pode ser observado o aumento nos valores obtidos nos complexos que apresentam o grupo metil na bipyridina.

Figura 27: a) complexo sem ramificações no substituinte bipyridina com seus respectivos parâmetros de intensidade; e Influência da posição do grupo metil no ambiente de coordenação dos complexos b) *PARA* e c) *META* [115].



4.2.3. Cálculo das taxas de transferência e retro-transferência de energia, emissão radiativa e não radiativa.

As energias dos estados tripleto e singleto bem como o R_L calculado são mostrados na Tabela 11. É apresentada também a energia do estado tripleto experimental para comparação com o valor obtido teoricamente.

Tabela 11: Energia dos estados tripleto, singleto e R_L para os complexos *PARA* e *META*.

Complexo	Experimental		<i>Sparkle</i> /RM1		
	Tripleto (cm^{-1})	Tripleto (cm^{-1})	R_L (Å)	Singleto (cm^{-1})	R_L (Å)
<i>PARA</i>	23.774,0	22.342,1	7,0531	34.822,3	4,8500
<i>META</i>	23.201,0	20.082,2	6,6038	33.224,2	4,6562

Comparando as energias dos estados tripleto experimental e teórico pode-se observar que apresentam boa concordância e apresentam também R_L com variação bem pequena. Na Figura 28 é mostrado os valores dos níveis excitados do íon Eu^{3+} , sendo estes utilizados para o cálculo da condição de ressonância dos complexos mostrados na Tabela 12.

Figura 28: Diagrama de nível de energia para os complexos estudados.

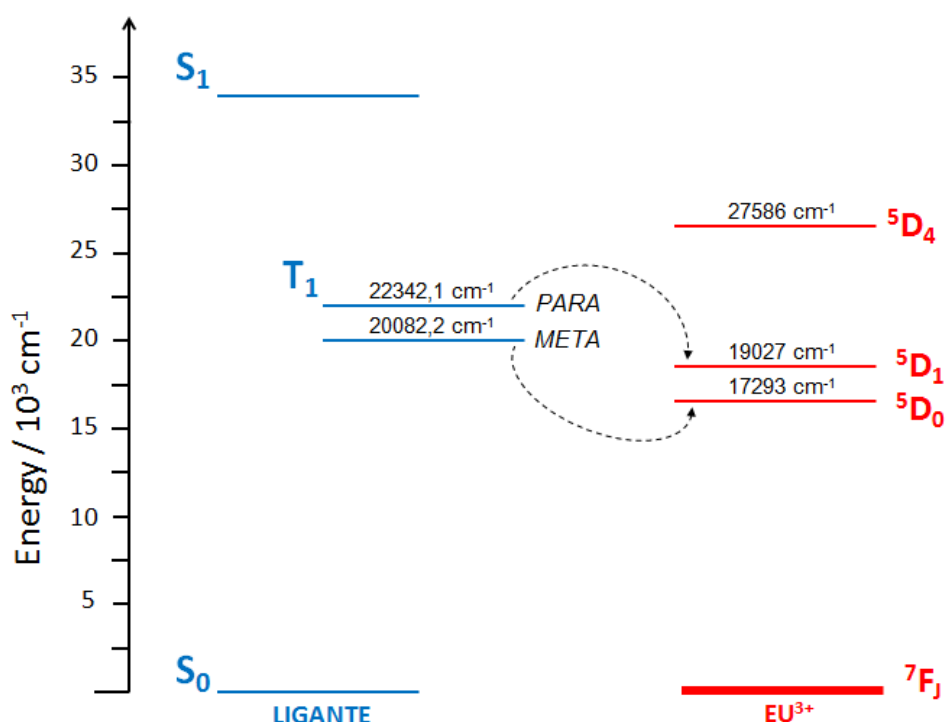


Tabela 12: Condição de ressonância do estado tripleto com os níveis excitados 5D_1 e 5D_0 do íon Eu^{3+} para os complexos *PARA* e *META*.

Complexo	$\Delta(E\ T - E\ ^5D_0)$ (cm^{-1})	$\Delta(E\ T - E\ ^5D_1)$ (cm^{-1})
<i>PARA</i>	5.049,10	3.315,10
<i>META</i>	2.789,20	1.055,20

Pode ser visto que as transições $T \rightarrow ^5D_1$ do Complexo *PARA* e $T \rightarrow ^5D_0$ do Complexo *META* estão dentro dessa variação, se destacando, dessa maneira, como as principais vias para transferência de energia.

Na transição $T \rightarrow ^5D_0$ para o Complexo *PARA* o valor obtido é superior ao intervalo de condição de ressonância proposto por Latva, isso acontece pelo fato de apresentar um valor de energia para o estado tripleto muito superior ao valor de energia do estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} .

Na transição $T \rightarrow ^5D_1$ para o Complexo *META* é observado o contrário, o estado tripleto apresenta valor de energia tão próximo do estado excitado 5D_1 do íon Eu^{3+} que à medida que ocorre o processo de transferência de energia, ocorre também o processo de retro-transferência. Os valores de transferência e retro-transferência de energia estão dispostos na Tabela 13 e comprovam toda essa discussão a respeito dessas transições.

Tabela 13: Valores para as taxas de transferência e retro-transferência de energia para os complexos *PARA* e *META*.

Complexo	Transição	TE, s^{-1}	RTE, s^{-1}
<i>PARA</i>	$S_1 \leftrightarrow ^5D_4$	$2,98 \times 10^3$	$2,52 \times 10^{-12}$
	$T_1 \leftrightarrow ^5D_1$	$6,57 \times 10^8$	$8,18 \times 10^1$
	$T_1 \leftrightarrow ^5D_0$	$4,87 \times 10^8$	$1,48 \times 10^{-2}$
<i>META</i>	$S_1 \leftrightarrow ^5D_4$	$7,02 \times 10^2$	$1,27 \times 10^{-9}$
	$T_1 \leftrightarrow ^5D_1$	$6,61 \times 10^9$	$4,19 \times 10^7$
	$T_1 \leftrightarrow ^5D_0$	$8,20 \times 10^9$	$1,27 \times 10^4$

Como já foi mencionado, as principais vias de transferência de energia ligante –metal proposta por Malta são: $S_1 \rightarrow ^5D_4$, $T \rightarrow ^5D_1$ e $T \rightarrow ^5D_0$. Considerando as taxas de transferência de energia para a transição $S_1 \rightarrow ^5D_4$ (Tabela 13) pode-se notar que foram obtidos valores baixos, o que indica não ser uma via

tão eficiente. Por outro lado, as transições $T \rightarrow {}^5D_1$ e $T \rightarrow {}^5D_0$ apresentaram valores muito maiores com ordem de grandeza de oito a nove para ambos os complexos. Assim é visto que as vias mais eficientes para transferência de energia então em concordância com os valores obtidos na condição de ressonância.

Levando agora em consideração a Tabela 14, é possível analisar as taxas de emissão radiativa (A_{rad}), não radiativa (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q).

Tabela 14: Taxas de decaimento radiativo (A_{rad}), não radiativo (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) experimental (exp.) e calculado (calc.) para os complexos de Eu^{3+} .

	Complexo	$A_{\text{rad}}, \text{s}^{-1}$	$A_{\text{nrad}}, \text{s}^{-1}$	τ, ms	$\eta, \%$	$q, \%$
PARA	exp.	423,80	59,29	2,07	87,73	-
	calc.	430,77	52,32	-	89,00	88,28
META	exp.	452,55	85,08	1,86	84,17	-
	calc.	456,55	81,48	-	84,85	83,98

Como pode-se observar, em ambos os complexos os valores de A_{rad} são maiores do que os valores de A_{nrad} , isso é causado principalmente pela ausência de moléculas de água na primeira esfera de coordenação, pois as vibrações da ligação O-H atuam suprimindo a emissão radiativa. Mas, apesar desses maiores valores de A_{rad} e ausência de água, a presença de vibrações C-H ainda promove um papel importante na supressão da emissão radiativa e aumentando o valor de decaimento radiativo. Pode-se ver também o alto valor de rendimento quântico e eficiência quântica obtida. Além disso, a boa concordância entre os valores teórico e experimental sugere fortemente que as estruturas calculadas correspondem aos sistemas sintetizados.

Comparando também os valores aqui obtidos com os valores obtidos para o complexo sem ramificações [114], pôde-se perceber a grande diminuição na taxa de emissão não radiativa ($175,85 \text{ s}^{-1}$), bem como o aumento significativo da taxa de emissão radiativa ($402,19 \text{ s}^{-1}$), eficiência quântica (69,60 %) e rendimento quântico (68,90 %). Sendo os valores dispostos entre parênteses, obtidos para tal complexo.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1. CONCLUSÕES

Na primeira parte deste trabalho foi investigado complexos de európio β -dicetonados com diferentes extensões do comprimento da cadeia fluorada. Foi visto que tal fato oferece um aumento significativo na intensidade da luminescência.

Também foi observado que o método *Sparkle*/PM3 apresentou menor erro na sobreposição das estruturas e nos valores obtidos pelo modelo QDC, sendo por isso o método escolhido para realização dos cálculos espectroscópicos. Além disso, também foi notado que a extensão no comprimento da cadeia fluorada resultou no aumento dos valores dos parâmetros de intensidade.

Foi demonstrado que quando ligações C-H são substituídas por ligações C-F os ligantes conduzem um aumento considerável na taxa de emissão radiativa e conseqüentemente um aumento na eficiência quântica, e quando grupos CF_2 são adicionados torna-se mais eficiente ainda. Também foi visto que os processos de relaxamento não radiativo nos complexos diminuem excessivamente com o aumento do comprimento da cadeia fluorada no ligante. Fazendo comparação entre os valores obtidos teoricamente e experimentalmente, foi visto que estavam compatíveis.

Na segunda parte do trabalho, foi feito o estudo de propriedades luminescentes de dois complexos de Eu^{3+} coordenados ao fármaco ibuprofeno e a molécula de dimetilbipiridina, sendo investigado o grupo metil nas posições *META* e *PARA* do ligante bipiridina.

As estruturas moleculares dos complexos foram determinadas utilizando o modelo *Sparkle*/RM1, sendo que estes complexos apresentam estruturas binucleares. Os valores teoricamente previstos das taxas de transferência de energia indicam que essa transferência é predominante do nível tripleto do ligante para os níveis $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} . A influência da posição do grupo metil na eficiência luminescente, leva a pequenas diferenças nos resultados espectroscópicos, mas resultou em uma maior eficiência quântica para o complexo 1.

O fato dos valores obtidos estarem em perfeita concordância com os obtidos experimentalmente auxiliou na elucidação da estrutura. Vale ainda ressaltar que estudos espectroscópicos detalhados desta classe de compostos são muito escassos na literatura e tornam-se necessários para que existam novas descobertas.

5.2. PERSPECTIVAS

Visando a continuidade deste trabalho é sugerido:

- Realização de novos estudos objetivando projetar sistemas ainda mais luminescentes;
- Testar a aplicabilidade dos complexos estudados, seja no campo de dispositivos moleculares conversores de luz ou como biomacadores.

Referências

- 1- Shavaleev, N.M.; Eliseeva, V.S.; Scopelliti, R.; Bunzli, J.C.G., "*Tridentate Benzimidazole-Pyridine-Tetrazolates as Sensitizers of Europium Luminescence*". *Inorganic Chemistry*, p. 5171-5178, 2014.
- 2- Ribeiro, C.T.M; Zanatta, A.R.; Sartori, J; Nunes; A.O., "*Espectroscopia óptica de vidros fluoroindatos dopados com íons Eu^{3+} e Yb^{3+}* ". *Química Nova*, **21**(4), 1998.
- 3- Sabbatini, N.; Guardigli, M.; Lehn, J.M., "*Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices*". *Coordination Chemistry Reviews*, **123**, p. 201-228, 1993.
- 4- Bünzli, J- C.G., "*Lanthanide Luminescent Bioprobes (LLBs)*". *Chemistry Letters*, **38**(2), p. 104-109, 2009.
- 5- Dorenbos, P., "*The $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$ transitions of the trivalent lanthanides in halogenides and chalcogenides*". *Journal of luminescence*, **91**, p. 91-106, 2000.
- 6- Bunzli, J-C.G., Chauvin, A.S.; Kim, H.K.; Deiters, E.; Eliseeva, S.V., "*Lanthanide luminescence efficiency in eight- and nine-coordinate complexes: Role of the radiative lifetime*". *Coordination Chemistry Reviews*, **254**, p. 2623-2633, 2010.
- 7- Bunzli, J-C.G., "*Lanthanide light for biology and medical diagnosis*". *Journal of Luminescence*, **170**, p. 866-878, 2016.
- 8- Biju, S.; Bunzli, J-C.G.; Kim, H.K.; et al. "*A new tetrakis β -diketone ligand for NIR emitting Ln^{III} ions: luminescent doped PMMA films and flexible resins for advanced photonic applications*". *Journal of Materials Chemistry*, **1**(42), p. 6915-7118, 2013.
- 9- Yan, L.L.; et al. "*Stereo-Controlled Self-Assembly and Self-Sorting of Luminescent Europium Tetrahedral Cages*". *Journal of the American Chemistry Society*, **137**, 2015.
- 10- Filho, P.C.S. *Estudos sobre síntese, propriedades estruturais e espectroscópicas de oxossais de terras raras para aplicações como luminóforos de ultravioleta de vácuo*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo - Ribeirão Preto SP, 2013.

- 11- Sabatinni, N. et al. "*Synthesis and Luminescence of Lanthanide Complexes of a Branched Macrocyclic Ligand Containing 2,2'-Bipyridine and 9-Methyl-1,10-phenanthroline Subunits*". Inorganic Chemistry, **33**, p. 955 – 959, 1994.
- 12- Yang, Y.; et al. "*Self-Assembly Syntheses, Structural Characterization, and Luminescent Properties of Lanthanide Coordination Polymers Constructed by Three Triazole-Carboxylate Ligands*". Crystal Growth e Design, **16**, p. 2266-2276, 2016.
- 13- Dutra, J.D.L., "*Theoretical design of highly luminescent europium (III) complexes: A factorial study*". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **217**, p. 389 – 394, 2011.
- 14- De Oliveira, T.C.; Santos, H.P.; Lahoud, M.G.; Franco, D.F.; Freire, R.O. ; Dutra, J.D.L.; Cuin, A.; De Lima, J.F.; Marques, L.F.. "*Elucidating the energy transfer process in mononuclear and binuclear lanthanide complexes of the anti-inflammatory drug ibuprofen: From synthesis to high luminescence emission*". Journal of Luminescence, **181**, p. 196-210, 2017.
- 15- Marques, L.F.; Santos, H.P.; D'Oliveira, K.A.; Botezine, N.P.; Freitas, M.C.R.; Freire, R.O.; Dutra, J.D.L.; Martins, J.S.; Legnani, C; Quirino, W.G.; Machado, F.C.. "*New photo/electroluminescent europium(III) β -diketonate complex containing a p,p--disubstituted bipyridine ligand: Synthesis, solid state characterization, theoretical and experimental spectroscopic studies*". Inorganica Chimica Acta, **458**, p. 28-38, 2017.
- 16- Marques, L.F.; Correa, C.C.; Ribeiro, S.J.L.; Dos Santos, MOLÍRIA V. ; Dutra, José Diogo L. ; Freire, Ricardo O. ; Machado, F.C.. "*Synthesis, structural characterization, luminescent properties and theoretical study of three novel lanthanide metal-organic frameworks of Ho(III), Gd(III) and Eu(III) with 2,5-thiophenedicarboxylate anion*". Journal of Solid State Chemistry (Print), **227**, p. 68-78, 2015.
- 17- Werts, M.H.V. "*Making sense of lanthanide luminescence*". Science Progress, **88**(2), p. 101-131, 2005.
- 18- Os íons terras raras, PUC-Rio. Disponível em: <http://www.lambda.maxwell.ele.puc-rio.br>. Acesso em 17 de abril de 2017.
- 19- Geenwood, N.M.; Earshaw, A. "*Chemistry of the elements*". Ed. Pergamon Press, Grã Bretanha, 1984.

- 20- Gschneidner Jr., K.A.; Ivans; C.H. *"Two Hundred Years of Rare Earths"*. Ed. North – Holland: Amsterdam, 1987.
- 21- Sinha, S.P. *"Complexes of the Rare Earths"*. Pergamon Press: New York, 1966.
- 22- Moeller, T. *"The Chemistry of the Lanthanides"*. Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press: New York, **26**, 1975.
- 23- Sinha, S.P. *"Structure and bonding in highly coordinated Lanthanide complexes"*. Structure and Bonding, **25**, p. 69-154, 1976.
- 24- Pearson, R.G. *"Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles"*. Journal Chemical Education, **45**, p. 581-586, 1968.
- 25- Filho, P.C.S.; Serra, O.A. *"Terras raras no Brasil: Histórico, produção e perspectivas"*. Química Nova, **37**(4), p.753-760, 2014.
- 26- Cotton, S. *"Lanthanide and Actinide Chemistry"*. Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006.
- 27- Martins, T.S.; Isolani, P.C. *"Terras raras: Aplicações industriais e biológicas"*. Química Nova, **28**(1), p. 111-117, 2005.
- 28- Dos Santos, C.M.G. et al. *"Recent developments in the field of supramolecular lanthanide luminescent sensors and self-assemblies"*. Coordination Chemistry Reviews, **252**, p. 2512–2527, 2008.
- 29- Binnemans, K.; *"Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials"*. Chemistry Review, **109**, p. 4283 – 4374, 2009.
- 30- Brunet, E.; Juanes, O.; Rodriguez-Ubis, J.C.; *"New Emergent Nanotechnologies in Medical and Biochemical Applications: Advanced Fluorescence Protein-Based Nanosensors"*. Current Chemical Biology, **1**(1), p. 11-39, 2007.
- 31- Pearson, R.G. *"Hard and soft Acids and Bases"*. Journal of the American Chemical Society, **85**(22), p. 3533-3539, 1963.
- 32- Seitz, M.; Oliver, A.G.; Raymond, K.N.. *"The Lanthanide Contraction Revisited"*. Journal American Chemical Society, **129**, p. 11153-11160, 2007.
- 33- Richardson, F.S. *"Terbium(III) and europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems"*. Chemical Reviews, **82**(5), 541 – 552, 1982.

- 34- Galvão, R.; Menezes, J.F.S.. *“Breve discussão histórica sobre a descoberta dos lantanídeos e sua relação com as teorias de luz e cores de Maxwell e Einstein”*. Química Nova, **38**(1), p. 25 - 32, 2016.
- 35- Blasse, G.; Grabmaier, B.C. *“Luminescent Materials”*. Heidelberg: Springer, 1994.
- 36- Carlos, L.D.; Ferreira, R.A.S.; Bermudez, V.Z.; Ribeiro, S.J.L. *“Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic-Inorganic Hybrids: A Bet on the Future”*. Advanced Materials, **21**(5), p. 509 – 534, 2009.
- 37- Eselmann, F.K. *“Lanthanide and actinides: Annual survey of their organometallic chemistry covering the year 2007”*. Coordination Chemistry Reviews, **253**(21/22), p. 2515-2587, 2009.
- 38- Harma, H., Soukka, T., Lovgren, T. *“Europium Nanoparticles and Time-resolved fluorescence for Ultrasensitive Detection of Prostate-specific Antigen”*. Clinical Chemistry, **47**(3), p. 561 – 568, 2001.
- 39- Quirino, W.G; et. al. *“Electroluminescent devices based on rare-earth tetrakis β -diketonate complexes”*. Thin Solid Films, **517**(3), p. 1096-1100, 2008.
- 40- Hanninen, P.; Harma, H. Eds. *“Lanthanide luminescence: Photophysical, analytical and biological aspects”*. Heidelberg: Springer, 2011.
- 41- Ndao, A. S.; Buzády, A.; Erostyák, J.; Hornyák, I.; *“Sensitized Luminescence of Trivalent Lanthanide Complexes Eu^{3+} /Quinaldic Acid and Eu^{3+} /1,4-Dihydro-Oxo-Chinoline-3-Carboxylic Acid”*. Journal of Fluorescence, **18**, p. 649–654, 2008.
- 42- Y.-J. Li et al. *“Luminescent lanthanide (Eu^{3+} , Tb^{3+}) ternary mesoporous hybrids with functionalized β -diketones (T⁺TA,DBM) covalently linking SBA-15 and 2,2'bipyridine(bpy)”*. Microporous and Mesoporous Materials **131**, p. 82–88, 2010.
- 43- Griffith, J.S.; Orgel, L.E.; *“Ligand-Field Theory”*. Quarterly Reviews, Chemical Society, **4**, 1957.
- 44- Bethe, Hans A., *“Splitting of Terms in Crystals”*. Annalen der Physik, **3**, p. 133-206, 1929.
- 45- Albuquerque, R.Q.; et al. *“On the charge factors of the simple overlap model for the ligand Field in lanthanide coordination compounds”*. Chemical Physics Letters, **331**, p. 519 – 525, 2000.

- 46- Teotonio, E.E.S.; *"Synthesis, crystalline structure and photoluminescence investigations of the new trivalent rare earth complexes (Sm^{3+} , Eu^{3+} and Tb^{3+}) containing 2-thiophenecarboxylate as sensitizer"*. Inorganica Chimica Acta, 357(2), p. 451 – 460, 2004.
- 47- Malta, O. L.; Carlos, L. D.; *"Intensities of 4f-4f Transitions in Glass Materials"*. Química Nova, **26**(6), p. 889-895, 2003.
- 48- J.H. Van Vleck, *"The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids"*. The Journal of Physical Chemistry, **41**, 67, 1937.
- 49- Judd, B. R., *"Optical absorption Intensities of Rare-Earth Ions"*. Physical Review, **127**(3), p. 750, 1962.
- 50- Ofelt, G.S., *"Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions"*. The Journal of Chemical Physics, **37**(3), p. 551, 1962.
- 51- Broer, I. J. F.; Gorter, C. J.; Hoogschagen, J., *"On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions"*. Physica, **11**(4), p. 231-250, 1945.
- 52- Silva, J.A.. *"Estudo espectroscópico de Cristais $\text{Eu}^{3+}:\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{TR}=\text{Y}$, La , Gd , Lu) através de modelos de campo cristalino"*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Física, 2016.
- 53- Gorller-Walrand, C.; Binnemans, K. *"Handbook on the Physics and Chemistry of rare earths"*. [S.l.]: Elsevier Science B, 1996.
- 54- Malta, O.L., *"Theoretical crystal-field parameters for the $\text{YOCl}:\text{Eu}^{3+}$ system. A simple overlap model"*. Chemical Physics Letters, **88**, p. 353 - 356, 1982.
- 55- Porcher, P.; Santos, M.C.; Malta, O. *"Relationship between phenomenological crystal fields parameters and crystal structure: The simple overlap model"*. The Journal of Physical Chemistry, **1**, p. 397-405, 1999.
- 56- Harvey, E.N. *"A history of luminescence"*. From the earliest times, Philadelphia, **44**, 1957.
- 57- Bunzli, J.C.G.. *"On the design of highly luminescent lanthanide complexes"*. Coordination Chemistry Reviews, 293-294, p. 19-47, 2015.
- 58- Valeur, B. *"Molecular Fluorescence Principles and Applications"*. Weinheim, Federal republic of Germany, 2002.
- 59- Bernard, V. *"Molecular Fluorescence: Principles and Applications"*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.

- 60- Sastri, V. S. *et al.* “*Modern Aspects of Rare Earths and Their Complex*”. 1^a Ed. Amsterdam: Elsevier B. V., p. 569, 2003.
- 61- Bünzli, J- C.G., “*Benefiting from the Unique Properties of Lanthanide Ions*”. Accounts of Chemical Research, **39**(1), p. 53-61, 2006.
- 62- Bünzli, J- C.G; Piguet, C.; “*Taking advantage of luminescent lanthanide ions*”. Chemical Society Reviews, **34**(12), p. 1048–1077, 2005.
- 63- Bünzli, J- C.G; Piguet, C., “*Taking advantage of luminescent lanthanide ions*”. Chemical Society Reviews, **34**, p. 1048–1077, 2005.
- 64- Brito, H.F.; Malta, O.L.; Felinto, M.C.F.C.; Teotonio, E.E.S. “*Luminescence phenomena involving metal enolates*”. In: Patai series: The chemistry of metal enolates, Cap.5, John Wiley & Sons Ltd. (in press), 2009.
- 65- Van Pieterse, L. “*Charge-transfer and $4fN \rightarrow 4Fn-15d$ – Luminescence of Lanthanide Ions*”, Tese de Doutorado, Netherlands, 2001.
- 66- Jablonski, A. “*Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes*”. Nature, **131**, p. 839 – 840, 1933.
- 67- Birks, J.B. “*Photophysics of Aromatic Molecules*”. Wiley Interscience, London, 1970.
- 68- Buono-Core, G.E.; Li, H.; Marciniak, B., “*Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution*”. Coordination Chemistry, **99**, p. 55 – 87, 1990.
- 69- Salama, S.; Richardson, F.S. J., “*Influence of ligand nitrogen-hydrogen oscillators vs. water oxygen-hydrogen oscillators on the luminescence decay constants of terbium(III) complexes in aqueous solution*”. The journal of Physical Chemistry, **84**(5), p. 512 – 517, 1980.
- 70- Paolini, T.B. “*Propriedades fotoluminescentes de complexos tetrakis(β -dicetonatos) de terras raras em líquidos iônicos a base de imidazólio*”. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 2017.
- 71- Cramer, C.J. “*Essentials of Computational Chemistry Theories and Models*”. Second Edition. John Wiley & Sons, Ltd. University of Minnesota, 2004.
- 72- Kendall, R.A.; *et al.* “*High performance computational chemistry: An overview of NWChem a distributed parallel application*”. Computer Physics Communications, **128**, p. 260-283, 2000.

- 73- Young, D.. "*Computational Chemistry: A Practical Guide for applying Techniques to real world Problems*". Jhon Wiley & Sons, Inc. 2001.
- 74- Página do Laboratório de Química Teórica, DQ, UFSCar, São Carlos, SP. Disponível em: <https://labquimicateorica.wordpress.com> , Acesso em: 16 de maio de 2017.
- 75- Levine, I.N, "*Quantum Chemistry*".Prentice Hall New Jersey, 1999.
- 76- Monte, S.A.; Ventura, E., "*A importância do método de Hartree no ensino de química quântica*". Química Nova, **34**(3), p. 527 – 534, 2011.
- 77- Abreu, H.A., "*Estudos de sistemas químicos aplicando-se a teoria do funcional de densidade*". Tese de Doutorado. Belo Horizonte, 2004.
- 78- Rocha, G.B.; Freire, R.O.; Simas, A.; Stewart, J.J.P. J., "*RM1: A reparametrization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br and I*". Journal of Computational Chemistry, **27**(9), p. 1101, 2006.
- 79- Silva, R.C., "*Avaliação do Potencial Carcinogênico do Carbendazim e seus metabólitos*". Dissertação de Mestrado. Recife, 2014.
- 80- Pople, J. A.; Segal, G. A., "*Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory.II Calculations with Complete Neglect of Differential Overlap*." The Journal Chemical Physics, **43**, p. 136, 1965.
- 81- Pople, J. A., Beveridge, D.I., Dobosh, P. "*Approximate self-consistent molecular-orbital theory V. intermediate neglect of differential overlap*". The Journal of Chemical Physics, **47**(6), p. 2026, 1967.
- 82- Pople, J. A., Beveridge, D.I. "*Approximate Molecular Orbital Theory*". McGraw-Hill, New York, 1970.
- 83- Pople, J. A.; Santry, D. P.; Segal, G. A., "*Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. III.CNDO Results for AB₂ and AB₃ Systems*". The Journal of Chemical Physics, **44**(9), p. 3289, 1966.
- 84- Ridley, J. E.; Zerner, M. C., "*An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy: Pyrrole and the azines*". Theoretical Chemistry Acta, **32**, p. 111,1973.
- 85- Baird, N. C.; Dewar. M. J. S., "*Ground States of σ -Bonded Molecules. IV. The MINDO Method and its Application to Hydrocarbons*". The Journal of Chemical Physics, **50**, p. 1262,1969.

- 86- Dewar. M. J. S; Haselbach, E., “*Ground states of bonded molecules. IX. MINDO [modified intermediate neglect of differential overlap]/2 method*”. Journal of the American Chemical Society, **92**(3), p. 590, 1970.
- 87- Dewar. M. J. S; Thiel, W., “*Ground states of molecules.38. The MNDO method. Approximations and parameters*”. Journal of the American Chemical Society, **99**(15), p. 4899, 1977.
- 88- Dewar, M. J. S.; Zebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. J Am ChemSoc, 107, 3902, 1985.
- 89- Stewart, J. J. P. “*Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method*”. Journal of Computational Chemistry, **10**(2), p. 209, 1989.
- 90- Freire, R.O.; Simas, A.M.. “*Sparkle/PM6 Parameters for all Lanthanide Trications from La(III) to Lu(III)*”. Journal of Chemical Theory and Computation, **6**, p. 2019-2023, 2010
- 91- Rocha, G.B.; Freire, R.O.; Costa Jr., N.B.; G.F.de Sá.; Simas, A.M., “*Sparkle Model for AM1 Calculation of Lanthanide Complexes: Improved Parameters for Europium*”. Inorganic Chemistry, **43**(7), p. 2346-2354, 2004.
- 92- Andrade, A. V. M.; Costa, N. B., Jr.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Malta, O. L.; de Sá, G. F. “*Uma metodologia para o projeto teórico de conversores moleculares de luz*”. Química Nova, **21**(1), p. 51-59, 1998.
- 93- Faustino W. M. “*Design de Compostos de Coordenação com Íons Lantanídeos: Conversores Moleculares de Luz*”. Dissertação de Mestrado submetida ao Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, 2001.
- 94- Dutra, J. D. L.; Bispo, T. D.; Freire, R. O, “*LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly*”. Journal of Computational Chemistry, **35**(10), p. 772-775, 2014.
- 95- Stewart, J.J.P., “*MOPAC2009*”, COLORADO Springs: USA. P. Stewart Computational Chemistry, 2009.
- 96- Neese, F., “*The ORCA program system*”. Wiley Interdisciplinary, Reviews Computational Molecular Science, **2**(1), p. 73 – 78, 2012.
- 97- Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. “*Lanthanide complex coordination polyhedron geometry prediction accuracies of ab initio effective core potential calculations*”. Journal of Molecular Model, **12**(4), p. 373-389, 2006.

- 98- Freire, R.O.; Rocha, G.B.; Simas, A.M., *"Modeling rare earth complexes: Sparkle/PM3 parameters for thulium(III)"*. Chemical Physics Letters, **425**(1-3), p. 138-141, 2006.
- 99- Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. *"Sparkle/PM3 for the modeling of europium(III), gadolinium(III), and terbium(III) complexes"*. Journal of the Brazilian Chemical Society, **20**(9), p. 1638, 2009.
- 100- Dutra, J. D. L.; Filho, M. A. M.; Rocha, G. B.; Freire, R. O.; Simas, A. M.; Stewart, J. J. P. *" "*. J Chem Theory Comput, 9, p. 3333, 2013.
- 101- Filho, M. A. M. Dutra, J.D.L. Rocha, G.B. Freire, R.O. Simas, A.M. *"Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes"*. RSC Advances. 16747, 3, 2013.
- 102- Filho, M.A.M., et al. *"RM1 Model for the prediction of Geometries of Complexes of the Trications of Eu, Gd, and Tb"*. Journal of Chemical Theory and Computation, **10**(8), p. 3031-3037, 2014.
- 103- Dutra, J. D. L.; Lima, N. B. D.; Freire, R. O.; Simas, A. M. *"Europium Luminescence: Eletronic Densities and superdelocalizabilities for a Unique Adjustment of Theoretical Intensity Parameters"*. Scientific Reports, 5, p. 13695, 2015.
- 104- Ridley, J. E.; Zerner, M. C. *"An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy: Pyrrole and the azines"*. Theoretical Chemistry Accounts, **32**(2), p. 101-134, 1973.
- 105- Zerner, M. C.; Loew, G. H.; Kirchner, R. F.; Mueller-Westerhoff, U.T. *"An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy of transition-metal complexes. Ferrocene"*. Journal of the American Chemical Society, **102**(2), p. 589-599, 1980.
- 106- de Sá, G. F.; Malta, O. L.; Donega, C. D. ; Simas, A. M.; Longo,R. L.; Santa-Cruz, P. A.; da Silva, E. F. *"Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes"*. Coordination Chemistry Reviews, **196**(1), p. 165–195, 2000.
- 107- Malta, O. L. *"Ligans-rare-earth íon energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach"*. Journal of Luminescence, **71**(3), p. 229-236, 1997.

- 108- Malta, O. L. *"Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited"*. Journal of Non-Crystalline Solids, **354**(42-44), p. 4770-4776, 2008.
- 109- Rodrigues, M.O.; Freire, R.O.; Costa Jr., N.B.; Simone, C.A.; Alves Jr., S.; Araújo A.A.S.; Brito-Silva, A.M.; Paz F.A.A; Mesquita, M.E. *"Theoretical and Experimental Studies of the Photoluminescent Properties of the Coordination Polymer [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂].4H₂O"*. The Journal of Physical Chemistry B, **112**(14), p. 4204-4212, 2008.
- 110- Rodrigues, D.A.; Costa, N.B.Jr.; Freire, R.O.. *"Would the Pseudocoordination Centre Method Be Appropriate To Describe the Geometries of Lanthanide Complexes?"*. Journal of Chemical Information and Modeling **51**, p. 45 – 51, 2011.
- 111- ALLEN, F. H. *"The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising"*. Acta Crystallographica B, **58**(3-1), p. 380-388, 2002.
- 112- Latva, M.; et al. *"Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide (III) luminescence quantum yield"*. Journal of Luminescence, **75**, p. 149 – 169, 1997.
- 113- W. T. Carnall, H. Crosswhite and H. M. Crosswhite, *"Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃"*. Argonne Laboratory Report, Illinois, 1977.
- 114- T. C. de Oliveira, H. P. Santos, M. G. Lahoud, D. F. Franco, R. O. Freire, J. D. L. Dutra, A. Cuin, J. F. de Lima, L. F. Marques, *"Elucidating the energy transfer process in mononuclear and binuclear lanthanide complexes of the anti-inflammatory drug ibuprofen: From synthesis to high luminescence emission"*. Journal of Luminescence, **181**, p. 196 – 210, 2017.
- 115- DE OLIVEIRA, T.C. ; DE LIMA, J.F. ; COLAÇO, M.V. ; JESUS, L. T.; FREIRE, R.O. ; MARQUES, L.F. *"Synthesis, characterization and spectroscopic studies of binuclear lanthanide complexes containing the anti-inflammatory drug Ibuprofen and CH₃-disubstituted bipyridine ligands: Influence of methyl group position in the photoluminescence"*. Journal of Luminescence, **194**, p. 747-759, 2017.

Anexos

Anexo 1: Trabalhos Publicados Vinculados à Dissertação

Journal of Luminescence 196 (2018) 161–168



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin



Influence of fluorinated chain length on luminescent properties of Eu^{3+} β -diketonate complexes

E.A. Varaksina^{a,b,c,*}, I.V. Taydakov^{a,c}, S.A. Ambrozovich^{a,b,d}, A.S. Selyukov^{a,b}, K.A. Lyssenko^c, L.T. Jesus^e, R.O. Freire^e

^a P. N. Lebedev Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Leninsky prospect 53, 119991 Moscow, Russia

^b Moscow Institute of Physics and Technology (State University), Institutskii per. 9, 141700 Dolgoprudny, Moscow Region, Russia

^c A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Vavilova St. 28, 119991 Moscow, Russia

^d Bauman Moscow State Technical University, 2-ya Baumanskaya str. 5/1, 105005 Moscow, Russia

^e Pople Computational Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, Federal University of Sergipe-UFS, 49.100-000 São Cristóvão, SE, Brazil



ARTICLE INFO

Keywords:

Eu³⁺ + diketonates
Photoluminescence
Energy transfer
Luminescence quenching

ABSTRACT

Five novel europium β -diketonate complexes containing a pyrazole fragment were investigated. The influence of the number of fluorine atoms in diketonate ligands on luminescent properties was analyzed. Luminescence intensity of Eu^{3+} complexes increases significantly when CH bonds with high oscillation energy are replaced with CF bonds with low oscillation energy as the efficiency of energy transfer is improved. Further extension of the fluorinated chain length results in a substantial decrease in non-radiative relaxation rates while the increase in luminescence decay rates is observed. The theoretical results elaborated in terms of Judd-Ofelt theory are in good agreement with the experimental data obtained by time-resolved luminescence spectroscopy.

1. Introduction

Growing demand in highly efficient optoelectronic devices with extremely low energy consumption leads to intensive investigation of novel luminescent materials for advanced applications such as organic light emitting diodes [1], lasers [2] and other devices. Lanthanide complexes are promising materials with highly efficient narrow luminescence. The luminescence efficiency of the complexes, however, depends on the rates of energy transfer between the ligands and the lanthanide ion. Lanthanide ions reveal low absorption cross-sections. Therefore, ligands acting as antennas capturing the excitation and transferring it to the central lanthanide ion (Fig. 1) are employed to achieve efficient luminescence. The transfer mechanism efficiency depends on the energy difference between the ligand triplet level and the resonant level of the given ion. The optimal values are found in the range of 2000 – 2500 cm^{-1} for Eu^{3+} complexes and 2000 – 4000 cm^{-1} for Tb^{3+} compounds. These empirical rules based on the analysis of a large amount of experimental data were established by Sato [3] and confirmed by Latva et al. [4].

Another reason for small quantum yields resides in the vibrational quenching at OH, CH, NH bonds located in the inner coordination sphere of the complexes [5]. Multiphonon relaxation is especially

pronounced for near-infrared luminescent lanthanide ions due to narrow energy gap between their lowest excited state and the highest ground state levels [6,7]. Hence, the number of vibration quanta required for their non-radiative deactivation is smaller. However, for visible-emitting lanthanide ions such as Eu^{3+} and Tb^{3+} there are reports on successful suppression of multiphonon quenching by introduction of low-frequency oscillators [8–10]. The energy loss can be caused by vibration of both solvent molecules and organic ligands in the inner coordination sphere of the ion. Therefore, the solvent molecules are usually removed from the complexes by introduction of auxiliary ligands [11]. Elimination of the CH bonds from organic ligands is more complicated. Conventionally, to suppress quenching via high-frequency CH bonds of the ligands in the inner coordination sphere deuteration and fluorination are employed. In our work a more convenient technique of fluorination was utilized to suppress quenching. To bridge the energy gap between the lowest excited state and the highest ground state of Eu^{3+} only 4 phonons corresponding to CH vibrations are required while to achieve the same as many as 10 phonons associated with CF vibrations are necessary. Increasing the number of phonons reduces the probability of multiphonon relaxation. Hence, quenching via CF oscillations is less pronounced [12,13].

In this paper we report on theoretical and experimental studies of

* Corresponding author at: P. N. Lebedev Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Leninsky prospect 53, 119991 Moscow, Russia.

E-mail addresses: janiy92@yandex.ru (E.A. Varaksina), taidakov@mail.ru (I.V. Taydakov), sambrozovich@mail.ru (S.A. Ambrozovich), selyukov@sci.lebedev.ru (A.S. Selyukov), kostya@ineos.ac.ru (K.A. Lyssenko).

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.12.006>

Received 19 April 2017; Received in revised form 7 November 2017; Accepted 4 December 2017

Available online 11 December 2017

0022-2313/ © 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.



Synthesis, characterization and spectroscopic studies of binuclear lanthanide complexes containing the anti-inflammatory drug Ibuprofen and CH₃-disubstituted bipyridine ligands: Influence of methyl group position in the photoluminescence

Tatiane C. de Oliveira^a, Juliana F. de Lima^a, Marcos V. Colaço^b, Larissa T. Jesus^c,
Ricardo O. Freire^c, Lippy F. Marques^{a,*}

^a Grupo de Materiais Inorgânicos Multifuncionais (GMIM), Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ 20550-013, Brazil

^b Instituto de Física, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ 20550-013, Brazil

^c Pople Computational Chemistry Laboratory, Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE 49100-000, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Photoluminescence
Ibuprofen
Nitrogen ligands
Lanthanides

ABSTRACT

The synthesis, solid state characterization, theoretical and experimental photoluminescence studies of two new important classes of binuclear lanthanide complexes: $[Ln_2(Ibf)_6(4,4'-dmbpy)_2]$ Eu = 1, Gd = 2 and Tb = 3 and $[Ln_2(Ibf)_6(5,5'-dmbpy)_2]$ Eu = 4, Gd = 5 and Tb = 6 (where: Ibf = non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) Ibuprofen, 4,4'-dmbpy and 5,5'-dmbpy are 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine and 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine, respectively) are reported in this work. The analytical and spectroscopic data suggest the formation of binuclear compounds. The RM1 model was used to obtain the molecular structures of the Eu^{III} complexes and its optimized ground state geometries were used to calculate all details involved in the energy transfer process and compared with experimental data, being in an optimal agreement. The lowest ligand triplet state (T₁) in these systems were obtained through of the time-resolved phosphorescence spectra, proving that the intramolecular energy transfer is responsible by high photoluminescence in these compounds. Still, the values of energy of the centroid of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition for the Eu^{III} complexes, indicate an increase in the covalence degree for the Eu-L bonds, which is due to inductive effect (+I) of the -CH₃ groups in the ancillary ligands, when compared with those $[Eu_2(Ibf)_6(bpy)_2]$ recently published. The high values of quantum efficiency and solubility in common organic solvents can open the possibility to test this binuclear compounds in the field of efficient luminescent devices and biomarkers.

1. Introduction

The optical properties of the lanthanides (Ln) are significantly different from other ions and molecular species, once that this elements absorb and emit light over narrow wavelengths, with the luminescence lines depending on the Ln^{III} ion and generating emission spectra in the ultraviolet (UV), visible (Vis) or near-infrared (NIR) region of the electromagnetic spectrum. Since the 4f orbitals are buried within the atom, they interact only very weakly with external environment, explaining the narrow transitions and long lifetimes of their excited states (μs – ms) [1]. With all these interesting spectroscopic properties, the lanthanides ions have become indispensable to the development of advanced materials and technologies, including: magnetic [2], catalysts [3], solar cells [4], lasers [5], telecommunications [6], Organic Light

Emitting Diodes (OLEDs) [7] and luminescent probes for bio-analysis and bio-imaging [8]. However, the use of some lanthanide ions systems with direct light absorption of the 4f excited states is very inefficient because the 4f-4f transitions are parity forbidden, resulting in very low absorption coefficients. In order to overcome this drawback, suitable chromophores have been employed as antennas (or sensitizers) that have the capability to transfer energy to lanthanide ions, resulting in highly photoluminescent coordination compounds [9]. In the coordination chemistry field, the Ln^{III} ions are hard acids, and display a preference for hard and negatively charged donor atoms, such as oxygen. Thus, several classes of ligands are used in the synthesis of luminescent lanthanide coordination compounds, including phosphonates [10], β-diketonates [11] and carboxylates [12]. In this context, a promising molecule is the Ibuprofen, a non-steroidal anti-

* Corresponding author.

E-mail address: lippymarquesuerj@gmail.com (L.F. Marques).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.046>

Received 20 May 2017; Received in revised form 9 September 2017; Accepted 19 September 2017
0022-2313/ © 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.